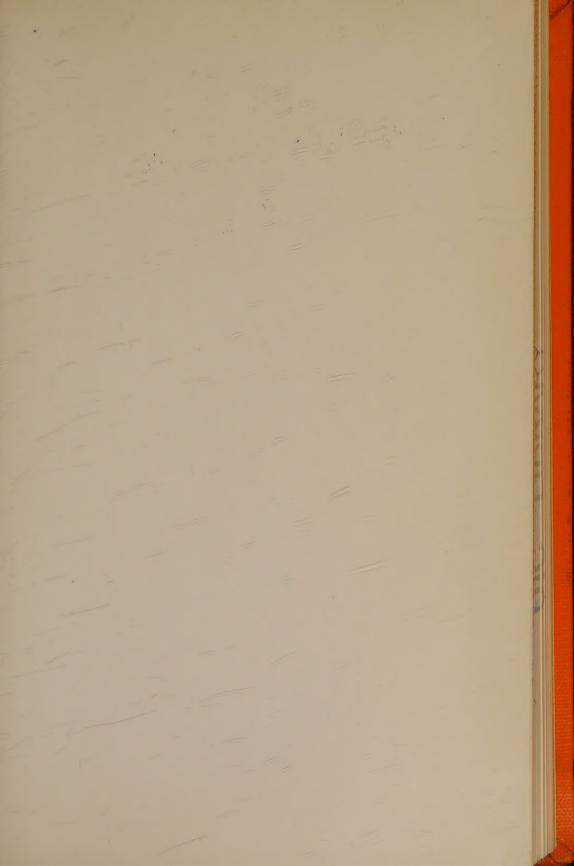
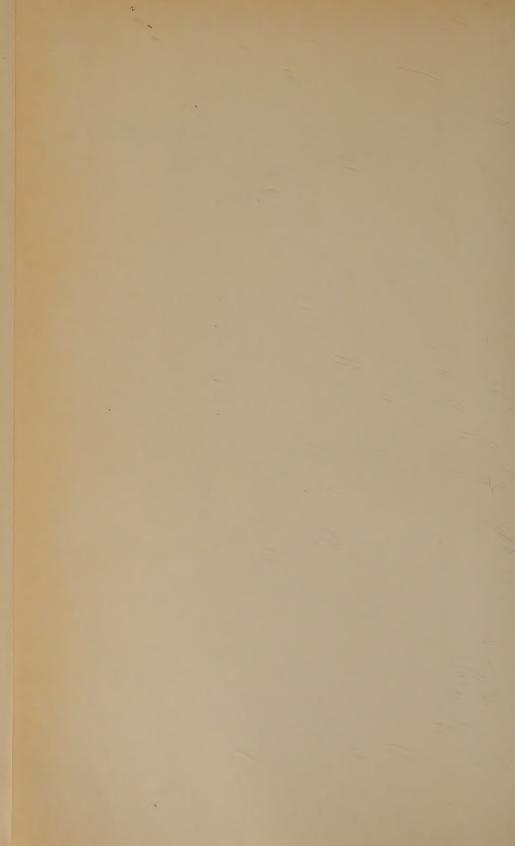
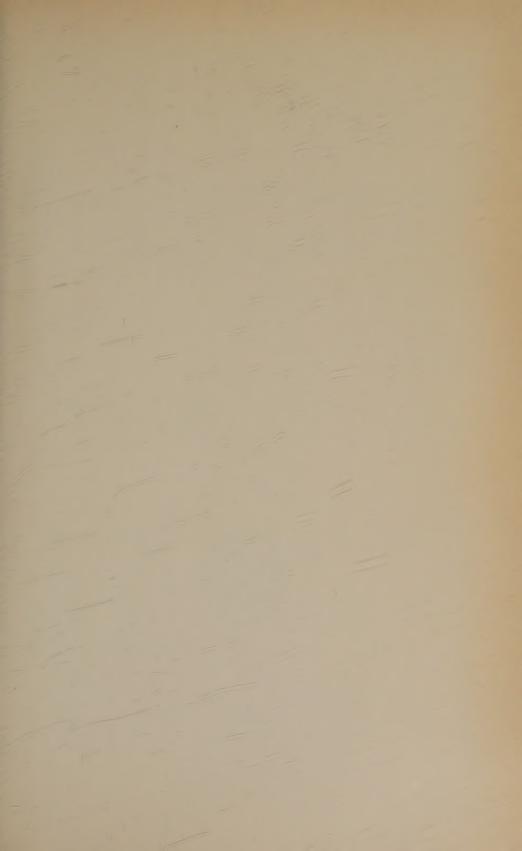


# UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO 801 S. MORGAN CHICAGO, IL 60607







DE 351 F6 V.3 1913 PER

### Fortschritte

der

## Mineralogie, Kristallographie und Petrographie

Band 3 1913



SWETS & ZEITLINGER N.V. AMSTERDAM - 1967



### Fortschritte

der

## Mineralogie, Kristallographie und Petrographie

Herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

von

Dr. G. Linck,

o. ö. Professor für Mineralogie und Geologie an der Universität Jena d. Z. Schriftführer

Dritter Band

Mit 26 Abbildungen

1913

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM - 1967

Alle Rechte vorbehalten.

#### Inhaltsverzeichnis.

		Seite
1.	Bericht über die Hauptversammlung in Münster i. W. 1912	1
2.	TH. WEGNER, Bericht über die Exkursionen	3
3.	R. Brauns, Bericht über die Tätigkeit des Damnu im Jahre 1912	5
4.	R. MARC, Über die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie (all-	
	gemeiner Teil). Referat erstattet in Münster	11
5.	A. Himmelbauer (spezieller Teil). Referat erstattet in Münster	32
6.	E. A. Wülfing, Fortschritte auf dem Gebiete der Instrumentenkunde	63
7.	A. Johnsen, Die Struktureigenschaften der Kristalle	93
8.	P. Kaemmerer, Über die Bestimmung des Winkels der optischen Achsen eines inaktiven, durchsichtigen Kristalls mit Hilfe des Polarisationsmikroskops für konvergentes Licht	
0	F. RINNE, Kristallographisch-chemischer Ab- und Umbau insbesondere von	
J.	Zeolithen	
0.	A. Schwanter, Neue Mineralien	
1.		
12.	U. GRUBENMANN, Zur Klassifikation der metamorphen Gesteine	228
13.	F. Berwerth, Fortschritte in der Meteoritenkunde seit 1900. (Schluß) .	245
	K. Schulz, Die spezifische Wärme der Mineralien und der künstlich hergestellten Stoffe von entsprechender Zusammensetzung. (Schluß)	



#### Bericht über die Hauptversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Münster i. W.

am Sonntag den 15. September 1912 vormittags 10 Uhr.

Anwesend waren 21 Mitglieder und darunter der gesamte Vorstand. Der Vorsitzende F. Becke-Wien begrüßte die Versammlung und dankte Professor Busz-Münster für die Vorbereitung. Hierauf gab er einen Überblick über die Vorgänge in der Gesellschaft während des vergangenen Jahres, erwähnte des Verlustes, den die Wissenschaft durch den Tod Ferdinand Zirkels, des erfolgreichen Inaugurators der Methode der mikroskopischen Gesteinsuntersuchung erlitten hat, und teilte mit, daß die Gesellschaft in diesem Jahre zwei Mitglieder durch den Tod verloren hat. Es sind dies die Herren Dr. Eugen HUSSAK in Rio de Janeiro und Dr. M. FIEBELKORN in Berlin. Die Anwesenden erhoben sich zu ihrem Andenken von den Sitzen. Mitglieder sind ausgetreten, dagegen haben sich wieder 64 Herren uns angeschlossen, so daß der Mitgliederstand von 192 bei der vorigen Jahresversammlung auf 251 gestiegen ist. Dies ist gewiß ein erfreuliches Zeichen des Zusammenhaltens der Mineralogen und es werden nun wohl auch die noch beiseite Stehenden bald ihren Anschluß bewerkstelligen.

Zu dem Antrag L. Milch-Greifswald betreffend die Vereinheitlichung der kristallographischen Nomenklatur vom vorigen Jahre schlägt der Vorsitzende, nachdem sämtliche Mitglieder bei Versendung der Fortschritte im Frühjahr die dankenswerte Zusammenstellung von Milch gedruckt erhalten haben, folgende einstimmig angenommene

Resolution vor:

"Die deutsche mineralogische Gesellschaft erachtet es unter Hinweis auf die Ungleichmäßigkeit im Gebrauche vieler Ausdrücke in der kristallographischen Nomenklatur als wünschenswert, daß die

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

Autoren von Lehr- und Handbüchern auf ihre Vereinheitlichung hinarbeiten."

Der Kassenbericht wurde vom Schatzmeister erstattet und verzeichnete für das Ende des Jahres 1910 einen Kassenbestand von 1382,16 M., für 1911 eine Einnahme von 2801,89 M. und eine Ausgabe von 2168,31 M., mithin für den Beginn des Jahres 1912 einen Barbestand von 633,58 M.

Dabei wurden die Mitgliedsbeiträge der lebenslänglichen Mitglieder mit 500 M. kapitalisiert und sind somit im Barbestand nicht einbegriffen. Die Rechnung war von den Herren Salomon-Heidelberg und Schwarzmann-Karlsruhe geprüft und für richtig befunden. Auf ihren Antrag wurde dem Schatzmeister Entlastung erteilt. Da Herr Salomon-Heidelberg als Rechnungsführer nicht länger zu wirken wünschte, wurde an seiner Stelle Herr Ritzel-Jena gewählt.

Als 2. Stellvertreter des Vorsitzenden, dessen Amtszeit abgelaufen war, wurde Mügge-Göttingen durch einstimmige Akklamation wieder-

gewählt. Er erklärte die Wahl annehmen zu wollen.

In bezug auf den Mitgliedsbeitrag, der bisher die Kosten für die Fortschritte nicht deckte, wurde eine Satzungsänderung dahin einstimmig beschlossen, daß er in Zukunft, d. h. vom 1. Januar 1913 ab 7,50 M., oder 9 Kronen beträgt.

Es folgte dann ein Bericht unseres Vertreters Brauns-Bonn über seine Tätigkeit im Damnu. Wir lassen den Bericht im nachstehenden im Wortlaut folgen.

Bezüglich der Fortschritte wurde beschlossen, Nekrologe in Zukunft nicht mehr zu veröffentlichen, sonst aber den gegenwärtigen Umfang und die Art der Arbeiten beizubehalten.

Die nächste Versammlung soll im Anschluß an die Naturforscherversammlung in Wien stattfinden. Als Diskussionsthema wird "Magnesit-Lagerstätten" gewählt, und eine hiermit in Zusammenhang stehende Exkursion ins Auge gefaßt.

Damit war die Tagesordnung erledigt, da eine weitergehende Revision der Satzung auf das kommende Jahr verschoben wurde.

Am Montag nachmittags, Dienstag vor- und nachmittags und abends wurden Vorträge und Demonstrationen abgehalten, über die in den Berichten über die Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte das Nähere mitgeteilt wird.

Am Mittwoch den 18. begannen die Exkursionen, über die im nachstehenden deren Führer, Herr Th. Wegner-Münster selbst berichtet.

F. BECKE.

G. LINCK.

#### Bericht über die Exkursionen.

Im Anschluß an die Sitzungen fanden die folgenden geologischpetrographischen Exkursionen unter Führung des Referenten statt. Den Exkursionsteilnehmern wurde ein "Führer zu den Exkursionen bei Gelegenheit der 5. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft zu Münster i. W." (49 Seiten, 31 Textfiguren und 3 Tafeln) überreicht.

#### A. Exkursionen in den Teutoburger Wald.

Mittwoch, 18. September.

Die Exkursion verfolgte den Zweck, einen Einblick in den geologischen Aufbau des nördlichen Teutoburger Waldes (Osning) zu geben, und gleichzeitig die Gesteine der oberen Kreide, auf denen die rege Zement- und Kalkindustrie des Teutoburger Waldes beruht, sowie die in Brauneisen umgewandelten, unteren Zechsteinkalke des Hüggels in den Tagebauen des Georgs-Marien-Hütten und Bergwerks-Vereins zu studieren. In Lengerich wurden zunächst die Aufschlüsse der Wicking-Werke im Turon und Cenoman besichtigt. Ein Wagen brachte die Teilnehmer dann zum Heidhorn-Hüggel, wo zunächst die Eisenerze des Zechsteins und darauf der große Grabenbruch zwischen Hüggel und Silberberg studiert wurden.

Die Teilnehmerzahl betrug 22.

#### B. Exkursion in das Sauerland

von Donnerstag, den 19. September bis Montag, den 23. September.

Am Donnerstag, 19. September morgens 8,06 Uhr nahm die 5 tägige Exkursion in das Sauerland ihren Anfang, auf der die Eruptivgesteine des Gebietes sowie mehrere Erzlagerstätten studiert werden sollten. Es nahmen wechselnd 8—12 Herren teil.

Donnerstag, 19. September. Der erste Tag war dem Studium der Diabasdecken an der Grenze des Mittel- und Oberdevon im Valme- und Elpetal, sowie den die Diabasdecke einschließenden Schalsteinen und dem Studium des Diabasganges Heringhausen-Gevelinghausen gewidmet. Am Spätabend wurden dann die Tagebaue der Nuttlarer Schieferwerke besichtigt, sowie der Kaiser-Wilhelm-Stollen derselben Gesellschaft in Nuttlar befahren.

Freitag, 20. September. Früh morgens wurden die Quarzporphyre der Bruchhäuser Steine besucht, am Nachmittage sodann die Grube Bastenberg bei Ramsbeck befahren. Die Grubenfahrt gab einen vortreftlichen Einblick in die Zinkblende-Bleiglanzgänge des Bastenberggangzuges (Leitung: Bergassessor Eickhoff).

Samstag, 21. September. Am Morgen wurde die Eisenkies-Schwerspatgrube Sicilia in Meggen (Lenne) auf dem Erbsstollen befahren. Zwei neue Querschläge veranschaulichten in prächtiger Weise den Aufbau der Meggener Mulde, sowie andere Aufschlüsse den Übergang von Eisenkies in Schwerspat. Nach einer Begehung des Gebietes der Meggener Mulde über Tage wurde nachmittags von Grevenbrück aus die Attendorn-Elsper-Doppelmulde bis Finnentrop durchwandert, und hierbei der Dolomitisierung des Massenkalkes besondere Aufmerksamkeit zugewandt.

Sonntag, 22. September. Der folgende Tag führte die Teilnehmer zu den Quarzkeratophyren im Gebiet von Altenhundem, Kirchhundem und Würdinghausen, die zurzeit durch Eisenbahnbauten vorzüglich aufgeschlossen sind.

Montag, 23. September. Unter Leitung des Herrn Bergschuldirektors Bergrat von Königslöw und des Herrn Bergwerksdirektors Bergassessor Dresler wurde die Grube Eisenzecher Zugbei Eiserfeld unweit Siegen befahren.

TH. WEGNER.

## Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht im Jahre 1912.

Von

#### R. Brauns,

Bonn.

Der Deutsche Ausschuß hat im Jahre 1912 zwei Sitzungen abgehalten, die erste am 1. und 2. April, die zweite am 23. und 24. November, beide im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure in Berlin. An den Aprilsitzungen teilzunehmen war ich verhindert, an der zweiten Sitzung habe ich teilgenommen.

Die Beratungen in der Aprilsitzung galten vorzugsweise dem mathematischen, naturwissenschaftlichen und erdkundlichen Unterricht an Lehrerseminaren. Eine aus sachkundigen Mitgliedern des Deutschen Ausschusses bestehende und durch Fachmänner des Seminarwesens verstärkte Kommission hatte hierzu sehr eingehende und sorgfältig erwogene Vorschläge ausgearbeitet, die nach Durchberatung in den Sitzungen des Ausschusses in Heft 14 der Schriften dieses Ausschusses erschienen sind.

Über den Unterricht in Mineralogie und Geologie ist in diese Vorschläge folgendes aufgenommen worden:

"Wenn auch der Chemieunterricht häufig Gelegenheit bietet, Mineralien nach ihrer stofflichen Zusammensetzung zu besprechen, und die Erdkunde Aufklärung über die wichtigsten geologischen Vorgänge gibt, ist doch eine gesonderte und zusammenhängende Behandung dieser beiden Stoffgebiete dringend wünschenswert. Denn ein näheres Eingehen auf die Kristallformen, auf viele für den Aufbauder Erdrinde wichtige Mineralien, auf die Massengesteine liegt dem chemischen Lehrgang ebenso fern, wie die entwicklungsgeschichtlichen Fragen dem erdkundlichen Unterricht.

"Aus der allgemeinen Mineralogie bedarf zunächst die Lehre von den Kristallformen einer Sonderstellung. Doch wird diese nur fruchtbringend sein, wenn sie die Zahl der Formen stark beschränkt und eine klare Raumanschauung durch Übungen an Modellen und natürlichen Kristallen, zugleich auch durch Zeichnen und Selbstanfertigung von Modellen unterstützt. Die Menge der zu besprechenden Mineralien und Gesteine ist ebenfalls zugunsten der Vertiefung stark zu beschränken, und zwar auf diejenigen, die für den Aufbau der Erdrinde oder für den Menschen von hervorragender Bedeutung sind. Je geringer die Anzahl der durchgenommenen Mineralien ist, um so weniger wichtig ist die Anordnung nach dem wissenschaftlichchemischen System. Es genügt vielleicht, dieses System erst bei den größeren Wiederholungen herauszuarbeiten. Besonderer Wert ist in der Mineralogie auf die Bedingungen der Entstehung und Umwandlung, auf die Häufigkeit und Art des Vorkommens des Minerals zu legen, während die technische Verwertung von Mineralstoffen meist ungezwungener im Chemieunterricht besprochen wird. Dieser Gesichtspunkt bietet zugleich die beste Möglichkeit, den mineralogischen Lehrgang mit der Geologie in Beziehung zu bringen.

"Die Geologie hat zunächst die Aufgabe, die beim Aufbau und der Umbildung der Erdrinde tätigen Kräfte eingehend zu behandeln. Daran schließt sich eine zusammenhängende Darstellung der erdgeschichtlichen Perioden mit ihren großen Ereignissen und der wechselnden Organismenwelt der Erde. Aus der kurzgefaßten Geschichte des organischen Lebens auf der Erde ergibt sich von selbst ein kritisches Eingehen auf den Entwicklungsgedanken, der heute die gesamte Naturwissenschaft beherrscht. An das Ende dieser Entwicklungsgeschichte schließt sich eine kurze Betrachtung des vorgeschicht-

lichen Menschen.

"Unbedingt nötig für ein tieferes Eindringen in das Wesen geologischer Erscheinungen sind Ausflüge in die nähere und weitere Umgebung des Schulortes. Dabei ist auch Gelegenheit, den Schüler in das Verständnis und den selbständigen Gebrauch der geologischen Spezialkarten einzuführen."

Die Volksschule ist bei diesen Vorschlägen zunächst unberücksichtigt geblieben, sie beziehen sich nur auf die der Ausbildung der Volksschullehrer dienenden Lehrerseminare. Den Vorschlägen selbst werden vorausgeschickt neun "Leitsätze über Charakter und Organisation der Volksschullehrer-Seminare".

Auf der Tagesordnung der Novembersitzung stand u. a. Der Fortbestand des Deutschen Ausschusses, dessen Mandat im Oktober 1913 abgelaufen sein würde. Die Versammlung war einhellig der Ansicht, daß der Fortbestand des DA. notwendig sei; dementsprechend wurde einstimmig beschlossen, daß der DA, über Oktober 1913 hinaus bestehen soll.

Einen breiten Raum nahm in den Verhandlungen die Oberrealschulfrage ein. Es handelt sich hierbei besonders um die Frage der Einführung des biologischen Unterrichts in die oberen Klassen der Oberrealschulen. Nachdem diese, wie ich schon in meinem letzten Bericht erwähnt hatte, durch einen Ministerialerlaß empfohlen worden war, hat der Verein zur Förderung des lateinlosen höheren Schulwesens und die Oberrealschuldirektoren sich dahin ausgesprochen, daß die für den Unterricht in der Biologie nötigen Stunden keinesfalls durch Kürzung des sprachlich-historischen Unterrichts zu gewinnen seien. Indem sie hiermit einerseits ablehnen, der Empfehlung des Herrn Ministers nachzukommen, befürworten sie andererseits, um hinter den Realgymnasien in keiner Weise nach ihrer Auffassung zurückzustehen, in sonst schwer verständlicher Weise, die Einführung wahlfreier Lateinkurse. Herr FRICKE hatte hierzu dem DA. den Entwurf einer Denkschrift vorgelegt, der in der Sitzung besprochen wurde und später veröffentlicht werden wird.

Ein anderer Gegenstand der Tagesordnung war: Der Geographieunterricht an höheren Schulen. Hierzu hatte Herr Penck Leitsätze ausgearbeitet, die er in der Sitzung weiter erläuterte und die den Beratungen als Grundlage dienten. Das Ergebnis ist der folgende Beschluß des DA .:

"Im Interesse einer zeitgemäßen Ausbildung der heranwachsenden Generationen hält der Deutsche Ausschuß für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht für nötig, dieselbe bekannt zu machen mit den Erscheinungen der Umwelt nach Art, räumlichem Zusammenwirken auf der Erdoberfläche und zeitlicher Entwicklung.

"Er legt daher Gewicht darauf, daß neben der Physik, Chemie und Biologie auch Geographie und Geologie als besondere Unterrichtsgegenstände auf den höheren Schulen gepflegt werden, und zwar hält er in Übereinstimmung mit den Meraner Beschlüssen 1) für einen gedeihlichen Unterricht der Geographie für unerläßlich, daß derselbe von fachlich vorgebildeten Lehrern in allen Klassen der höheren Schulen erteilt wird.

"Dabei ist die Geographie als Chorologie der Erdoberfläche zu pflegen, d. h. als Wissenschaft von der Vergesellschaftung verschiedener Erscheinungen auf der Erdoberfläche, wobei Gewicht auf

<sup>1) &</sup>quot;Der Unterricht in der Erdkunde ist an allen höheren Schularten in angemessener Weise bis in die oberen Klassen durchzuführen", vgl. Gesamtbericht, S. 132.

deren gegenseitige Wechselwirkung und eine spezielle Kenntnis der Erdoberfläche zu legen ist. Unter den an der Erdoberfläche vorhandenen Erscheinungen spielt der Mensch eine sehr wesentliche Rolle, die Geographie tritt daher in ebensolche Fühlung mit den Wissenschaften vom Menschen wie mit den Naturwissenschaften; es ist daher nicht ratsam, sie mit einer einzigen anderen Wissenschaft, sei es Geschichte oder Geologie, beim Unterrichte zusammenzufassen; es könnte aber auch die Aufgabe des Geographieunterrichts nicht durch gelegentliche Ausblicke von seiten anderer Fächer zweckentsprechend behandelt werden.

"Der Deutsche Ausschuß für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht erklärt ausdrücklich, daß eine notwendige Verstärkung des Geographieunterrichts an den höheren Schulen weder auf Kosten der Mathematik, noch der der Physik und Chemie, noch der der Biologie und Geologie geschehen darf, und daß andererseits die erwünschte größere Pflege der letztgenannten nicht

auf Kosten der Geographie durchgeführt werden soll.

"Der Deutsche Ausschuß für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht erklärt sich mit den von A. Penck aufgestellten Leitsätzen für den Geographieunterricht an höheren Schulen einverstanden und sieht der Ausarbeitung von einschlägigen Lehrplänen entgegen, welche Rücksicht nehmen auf die von ihm bereits ausgearbeiteten Lehrpläne für Mathematik, Physik, Biologie und Geologie und wird in Erwägung ziehen, an denselben die Änderungen vorzunehmen, welche im Interesse des Geographieunterrichts nötig sein sollten."

Im weiteren Verlauf der Sitzung wurde u. a. noch verhandelt über die neue bayerische Prüfungsordnung und die Einrichtung von Fachseminaren für Lehramtskandidaten der Naturwissenschaften, die dahin zielen, daß die Kandidaten der mathematischnaturwissenschaftlichen Fächer nicht den allgemeinen Seminaren, sondern besonderen Fachseminaren zugewiesen werden, an denen ihre Ausbildung durch einen besonders dafür geeigneten Fachmann erfolgt. Es wurde beschlossen, daß eine Kommission zusammentrete und dem DA Vorschläge zur Einführung von Fachseminaren unterbreite.

In den Schriften des DA sind im vergangenen Jahre die folgenden erschienen:

Heft 13: Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses im Jahre 1911. Von Oberlehrer Dr. W. Lietzmann.

Heft 14: Vorschläge für den mathematischen, naturwissenschaftlichen und erdkundlichen Unterricht an Lehrerseminaren. Unter Mitwirkung von Fachmännern vom DA.

Heft 15: Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht an den preußischen Lyceen, Oberlyceen und Studienanstalten nach der Neuordnung von 1908. Von F. Möhle.

Außer diesen Schriften ist auf Anregung des DA vom Bund für Schulreform nach einer umfassenden Umfrage herausgegeben worden:

Mathematik und Naturwissenschaften deutschen Lehrerbildungsanstalten. Von Prof. Dr. KARL UMLAUF, Seminardirektor in Hamburg.

Die Schriften sind, wie die früheren, im Verlag von B. G. Teubner erschienen und durch diesen zu beziehen.

Von seinen Mitgliedern hat der DA zwei durch den Tod verloren, Geheimrat A. CRAMER und Geheimrat TREUTLEIN. Für letzteren ist Prof. Dr. Timerding eingetreten. An Stelle des ausgeschiedenen Geh. Bergrats Branca ist Geh. Bergrat Wahnschaffe eingetreten: an Stelle des Geh. Hofrats Hallwachs ist Prof. Kriegar-Menzel eingetreten.

Durch Verordnung vom 4. Sept. 1912 ist die neue Prüfungsordnung für das Lehramt an den höheren Lehranstalten Bayerns in Kraft getreten, die mir im Entwurf schon bei meiner Zusammenstellung der Vorschriften der Prüfungsordnungen vorgelegen Es bietet sich vielleicht Gelegenheit, sie eingehender zu besprechen, hier sei nur erwähnt, daß im Gegensatz zum Entwurf Mineralogie von der Chemie getrennt und mit Geologie und Geographie zu einem Prüfungsfach vereinigt ist. Geographie ist von den philologisch-historischen Fächern vollständig abgetrennt, dagegen außer mit Mineralogie und Geologie auch mit den Handelswissenschaften zu einem Prüfungsfach zu vereinigen. Geographie ist hiernach kein selbständiges Prüfungsfach mehr und somit in der bayerischen Prüfungsordnung schlechter gestellt als in irgend einer anderen.

Die Prüfung verteilt sich auf die drei zusammengehörenden Gruppen: I. Chemie mit Physik, II. Biologische Naturwissenschaften, III. Mineralogie und Geologie sowie Geographie.

Die schriftliche Prüfung (Klausur) in der letzteren Gruppe umfaßt:

- a) Bearbeitung von Aufgaben aus der Geologie.
- b) Bearbeitung von einfacheren Aufgaben aus der allgemeinen Geographie und aus der Länderkunde.

10 R. Brauns.

Für die mündliche Prüfung wird in der IH. Gruppe gefordert:

- a) Kenntnis der allgemeinen und systematischen Mineralogie mit Einschluß der Elemente der Kristallographie; Kenntnis der allgemeinen und historischen Geologie mit Einschluß der Elemente der Petrographie.
- b) Allgemeine Geographie und Länderkunde, insbesondere Kenntnis Deutschlands und seiner wirtschaftlichen Betätigung.

In der mündlichen Prüfung ist in allen Prüfungsgegenständen auf die besonderen Studien des Kandidaten Rücksicht zu nehmen, dabei hat dieser vor allem praktische Kenntnisse nachzuweisen. So soll er in Mineralogie und Geologie seine Kenntnis der wichtigeren Mineralien, Gesteinsarten und Leitfossilien an vorgelegten Naturobjekten nachweisen.

#### 1. Referate erstattet in Münster i.W.

## Über die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie.

(Allgemeiner Teil.)

Vortrag gehalten auf Einladung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft bei der 5. Jahresversammlung in Münster i. W.

Von

R. Marc,

Die Kolloidchemie hat in der neueren Zeit einen so außerordentlichen Entwicklungsgang durchgemacht, sie ist so sehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, und ihre Bedeutung für eine Reihe von Gebieten ist so oft betont und gewürdigt worden, daß ich es für überflüssig halte, hier noch einmal darauf hinzuweisen. Namentlich die Mineralogie ist fußend auf den klassischen Arbeiten van Bemmelens schon früh zu der Erkenntnis gelangt, welche Schätze sie noch mittels der neuen Lehre zu heben vermag. Es ist wohl in erster Linie das Verdienst unseres verstorbenen Kollegen Cornu 1) sowie Doelters, auf das große Anwendungsgebiet aufmerksam gemacht zu haben, das der Kolloidchemie in der Behandlung mineralogischer Probleme offen steht. Ich glaube daher in diesem Kreise bereits eine weitgehende Kenntnis der einschlägigen allgemeinen Gesetze voraussetzen zu können, so daß ich auf dieselben nur oberflächlich einzugehen brauche. Dagegen wird es notwendig sein, einige Begriffe, wie sie in diesem Aufsatz Anwendung finden werden, näher zu definieren, denn es ist mir in der Literatur aufgefallen, daß in dieser

<sup>1)</sup> Koll. Zeitschr., 1909, S. 275 ff.

12 R. MARC.

Beziehung nicht immer Einheitlichkeit besteht, und daß so die Möglichkeit zu mancherlei Mißverständnissen gegeben ist. Schon die Bezeichnung der einschlägigen Lehrbücher mit Kolloidchemie, Kapillarchemie, Dispersoidchemie, die im Grunde alle genau das gleiche Thema behandeln, deutet auf diese Uneinigkeit hin. Wir wollen uns daher fragen, was eigentlich das Wesentlichste, das Typische an diesem Zweige der physikalischen Chemie ist, wodurch sich die hier behandelten Erscheinungen charakteristisch von den anderen chemischen Vorgängen unterscheiden. Die gewöhnlichen chemischen Vorgänge können in homogenen oder in heterogenen Gebilden auftreten, immer aber werden sie durch die chemische Verwandtschaft und die Massenverhältnisse der vorhandenen Stoffe geregelt. Bei der Kolloidchemie fallen diese beiden Faktoren ganz weg und an deren Stelle treten zwei andere: die Oberflächenausdehnung und die Oberflächenspannung. Das Produkt dieser beiden Größen ist die Oberflächenenergie. Die kolloiden Eigenschaften sind also von den Massen und der chemischen Verwandtschaft unabhängig, sie sind an das Auftreten einer Oberfläche oder eindeutiger einer Grenzfläche geknüpft. Je stärker die Oberflächenenergie über die chemische Energie überwiegt, je mehr also bei gleichbleibender Oberflächenspannung die Ausdehnung der Grenzfläche entwickelt ist, oder je stärker bei gleicher Grenzflächenausdehnung die Oberflächenspannung ist, um so mehr treten die chemischen gegenüber den kolloiden Eigenschaften zurück. Am eindeutigsten werden wir also die Kolloidchemie als die Chemie der Grenzfläche bezeichnen. Wenn wir unter chemischen Vorgängen solche Vorgänge verstehen wollen, bei denen in der Hauptsache die chemische Energie des Systems eine Änderung erfährt, so müssen wir folgerichtig zu den kolloiden Vorgängen alle diejenigen rechnen, bei denen die Grenzflächenenergie in der Hauptsache geändert wird. Schon diese Definition zeigt uns, daß zu dieser Art von Reaktionen eine Anzahl von Erscheinungen gerechnet werden muß, die zu der Bezeichnung "kolloid" in direktem Gegensatz sich befindet. der Vorgang des Wachsens eines großen Kristalles auf Kosten der kleinen, und schließlich das Wachsen, die Keimwirkung eines Kristalles überhaupt. Sie sind nichts anderes als ein Vorgang, der im wesentlichen die Grenzflächenenergie des Systems sich ändern läßt.

Ganz analog wie jeder chemische Vorgang, der freiwillig erfolgt, mit einer Abnahme der chemischen Energie des Systems verknüpft ist, so ist auch jeder Grenzflächenvorgang mit einer Änderung, und soweit er freiwillig d. h. also ohne Energiezufuhr erfolgt, mit einer Abnahme der Grenzflächenenergie verknüpft. Ein solcher Vorgang ist z. B. die Adsorption. Durch die Adsorption erfährt die Grenzflächenenergie eine Änderung. Hierbei wird ihr einer Faktor, nämlich die Ausdehnung der Oberfläche nicht geändert, wohl

aber der andere Faktor, nämlich die Oberflächenspannung. Umgekehrt ist z.B. das Wachsen großer Kristalle auf Kosten der kleinen, großer Tropfen auf Kosten kleiner, ein freiwilliger Grenzflächenvorgang, bei dem nur der andere Faktor, die Grenzflächenausdehnung, eine Abnahme erfährt.

Im nachstehenden wird also von der Chemie der Grenzflächen und ihrer Anwendung auf die Mineralogie die Rede sein. Wenn ich trotzdem den Ausdruck, kolloidale Vorgänge, in den meisten Fällen beibehalten werde, so geschieht dies einerseits der Kürze wegen, da nach den bisherigen Darlegungen ein Irrtum ausgeschlossen erscheint, dann aber auch, weil es tatsächlich die sogenannten Kolloide sind, an denen wir den größten Teil unserer Betrachtungen anstellen werden. Hier erscheint es aber vor allen Dingen notwendig den Begriff des Kolloids selbst zu definieren, denn man begegnet da den verschiedensten Auffassungen.

Dieser Begriff ist bekanntlich von Graham 1) in die Wissenschaft eingeführt worden. Graham glaubte zwei prinzipiell verschiedene Zustände der Materie, den kristalloiden und den kolloiden, unterscheiden zu müssen. Der kristalloide war dadurch bedingt, daß die betreffenden Lösungen durch tierische Membran leicht diffundierten, der kolloide dadurch, daß eine solche Diffusion nicht stattfindet. Diese Definition sagt uns also eigentlich nur etwas aus über das Verhalten und den Zustand der Stoffe in der Lösung. In weiterem Sinne aber wird man unter kolloidal auch solche Stoffe verstehen, die bei der Behandlung mit einem Lösungsmittel eine kolloidale Lösung zu bilden vermögen, oder durch den Vorgang der Koagulation aus solchen Lösungen entstanden sind. Es besteht daher keineswegs ein strikter Gegensatz zwischen kolloidal und kristallinisch, wie man vielfach angenommen findet, und wie es sich in der häufigen Verwechslung zwischen kolloidal und amorph kundgibt. Ein amorpher Stoff z. B. amorpher Schwefel oder amorphes Glas geben bei der Behandlung mit einem passenden Lösungsmittel genau die gleichen "kristalloiden" Lösungen wie die entsprechenden kristallinen Stoffe, sind daher im Sinne Grahams durchaus als Kristalloide aufzufassen. Dagegen bildet z. B. kristallisiertes Eiweiß und die schön kristallisierte Gerbsäure in Wasser Lösungen, die im Sinne Grahams als kolloid aufzufassen sind.

Übrigens hat es sich gezeigt, daß die Trennung Grahams als eine prinzipielle keine Berechtigung hat, vielmehr hat man Lösungen der verschiedenen Stoffe von allen möglichen Diffusionsgeschwindigkeiten hergestellt. Diese verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit hat ihre Ursache einzig und allein in der verschiedenen

<sup>1)</sup> Lieb. Ann., Bd. 121, 1862, S. 1.

14 R. MARC.

Teilchengröße der Stoffe in der Lösung, und man weiß jetzt, daß in dieser Beziehung alle Übergänge zwischen der molekularen Verteilung und den groben Suspensionen bestehen. Die kolloiden Lösungen befinden sich gerade zwischen diesen beiden Zuständen. Bei ihnen ist die Grenzfläche noch so erheblich, daß die charakteristischen Reaktionen derselben prävalieren und andererseits die Verteilung noch derart, daß ihre Teilchen noch erhebliche Massen im Vergleich mit der Molekulargröße des Lösungsmittels repräsentieren. Ist dieses letztere nicht mehr der Fall, dann sprechen wir von wahren homogenen Lösungen.

#### Die kolloiden Lösungen,

sind als sehr feine Suspensionen, oder als Lösungen sehr großer Moleküle aufzufassen. Das Ultramikroskop hat uns ihre diskreten Teilchen kennen gelehrt und die schönen Untersuchungen von Perrin 1) und anderen<sup>2</sup>) haben uns gezeigt, daß diese Teilchen den Gesetzen, die die kinetische Theorie für die Bewegung der Moleküle abgeleitet hat, gehorchen. Die Beständigkeit dieser Lösungen ist eine sehr verschiedene und in gewissem Grade von der Größe der Teilchen abhängig. Es ist ja bekannt, daß feine Suspensionen sich langsamer absetzen als grobe. Es ist dies durch die erheblich größere Reibung bedingt, die dieselben am Medium erfahren. Aber nicht in allen Fällen können wir die kolloiden Lösungen lediglich als Suspensionen der sehr feinen Teilchen im Lösungsmittel, oder wie man richtiger sagt, im Dispersionsmittel ansehen. In vielen Fällen kommt zu der feinen Verteilung eine Wechselwirkung mit dem Dipersionsmittel hinzu. Wir sprechen dann von einem "lyophilen" Sol oder einem "Emulsionskolloid", während im ersteren Fall von einem "lyophoben" Sol oder ein Suspensionskolloid gesprochen wird. Die Suspensionskolloide und die Emulsionskolloide sind fast in allen Beziehungen grundverschieden.

Die ersteren stehen den einfachen feinen Suspensionen durchaus nahe. Sie zeigen eine relativ geringe Stabilität und das Bestreben, sich unter der Wirkung der Schwere zu sedimentieren. Diese Sedimente wollen wir lyophobe Gele nennen. Sie enthalten im allgemeinen nichts oder nur unbedeutende Mengen des Dispersionsmittels. Die Sedimentation wird durch geringe Mengen von Elektrolyten ganz außerordentlich beschleunigt, und zwar wirken in einigen Fällen die positiven, in anderen die negativen Ionen fällend. Dementsprechend spricht man von positiven und negativen Kolloiden.

1) Kolloidchem. Beihefte, Bd. 1, 1910.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> The Svedberg. Zeitschr. phys. Chem., Bd. 65, 1909, S. 624; Bd. 67, 1909, S. 249; Bd. 73, 1910, S. 547; Bd. 74, 1910, S. 513, 738,

Auch gegen den elektrischen Strom sind die Suspensionskolloide ganz außerordentlich empfindlich. Negative Kolloide wandern zur Anode, positive zur Kathode. Diese Erscheinung nennt man bekanntlich "Kataphorese". Genau die gleichen Erscheinungen können wir an gewöhnlichen Suspensionen beobachten. Beachten wir noch, daß die meisten der Suspensionskolloide lediglich durch starke Verteilung, z. B. durch Zerstäubung im elektrischen Bogen erhalten werden können, so werden wir leicht einsehen, daß es sich hier um nichts anderes als um Suspensionen handelt. Wie diese ändern sie auch die Eigenschaften des Dispersionsmittels praktisch nicht. Weder die Dichte noch die innere Reibung hat sich geändert. Zu den Suspensionskolloiden gehören die Sole der Metalle, z. B. Silber- und Goldsole, die Sulfidsole, viele Metallhydroxydsole und andere mehr.

In der Natur mögen die lyophoben Sole als dauernde Produkte eine nicht sehr erhebliche Rolle spielen, dagegen dürften sie als vorübergehende Produkte bei fast allen Fällungsreaktionen auftreten. Es zeigt sich mehr und mehr, daß fast jeder Ausscheidung primär die Bildung einer kolloiden Lösung vorausgeht, die sich entweder unter Kristallisation oder unter Gelbildung ändert.

Zu der letzteren werden ja gerade in der Natur die Bedingungen fast stets vorhanden sein, denn es wird in den meisten Fällen eine genügende Menge von Elektrolyten zugegen sein, um eine rasche Sedimentation zu bewirken.

Bei den lyophilen Solen liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Diese Sole können meist nur auf chemischem Wege erhalten werden, nicht aber durch Zerstäubung. Bei ihnen erscheint das Dispersionsmittel fast in allen Beziehungen stark verändert. Die Zähigkeit hat erheblich zugenommen, die Dichte ist anders geworden. Diese Sole entmischen sich meist nicht von selber in Dispersionsmittel und Gel, sondern ihre Eigenschaften ändern sich im ganzen kontinuierlich. Ihre innere Reibung nimmt stetig zu und wenn ihre Konzentration nur genügend groß war, so erstarren sie meist zu einem Gel, das das gesamte Dispersionsmittel mit umfaßt. Dieses Gel hat anfänglich eine gallertige Konsistenz, kann aber mit der Zeit auch ohne wesentliche Abgabe von Dispersionsmittel vollständig hart und spröde werden. 1) Elektrolyte wirken zwar auf manche dieser Sole fällend, aber nur wenn sie in sehr erheblicher Menge zugegeben werden. Zu diesen lyophilen Kolloiden gehören bekanntlich die Sole der Kieselsäure und der Tonerde, die Gelatine und Eiweißprodukte, viele Leimstoffe und andere mehr. Gerade die beiden ersteren dürften für den Mineralogen erhebliche Bedeutung besitzen, so findet sich das erstarrte Kieselsäuregel in dem Cacholong und dem Opal, während das Gel der Ton-

<sup>1)</sup> R. E. Liesegang, Koll. Zeitschr., Bd. 10, 1912, S. 274.

16 R. Marc.

erde beispielsweise einen charakteristischen Bestandteil der Bauxite

ausmacht.1)

Die lyophilen Gele, oder in unseren Fällen spezieller die hydrophilen, unterscheiden sich also dadurch von den hydrophoben, daß in den letzteren das enthaltene Wasser entweder als stöchiometrisch gebundenes oder als adsorbiertes Wasser enthalten ist, während die ersteren große und beliebig wechselnde Mengen des Wassers enthalten können. Das macht sich naturgemäß beim Entwässern der Gele geltend und dieses Kapitel erscheint von mineralogisch sehr erheblicher Bedeutung. Es wird für die hydrophilen Gele verständlich, wenn wir einen Einblick in ihre Struktur nehmen, über die wir durch die Arbeiten von Bütschli<sup>2</sup>) ziemlich gut unterrichtet sind. Hierzu ist es aber notwendig, zunächst ein anderes Kapitel der Kolloidchemie eingehend zu behandeln, nämlich die wichtigste Reaktion der Grenzfläche, die Adsorption.

#### Die Adsorption.

Es wird Ihnen bekannt sein, was man unter Adsorption im allgemeinen versteht: Grenzen zwei beliebige Medien vermittels einer stabilen Grenzfläche zusammen, und verteilen wir nun zwischen diesen beiden Medien einen dritten Stoff, so muß seine Konzentration, wie sich thermodynamisch zeigen läßt, in der Grenzschicht eine andere sein als in den beiden anstoßenden Medien. Und zwar ist diese Konzentration in der Grenzschicht im allgemeinen eine größere. Würde man daher die Konzentration des Zusatzes in den beiden anstoßenden Medien untersuchen, so würde man sie in denselben zu gering finden, man würde einen Stoffverlust konstatieren. Dieser Stoffverlust würde natürlich ceteris paribus um so deutlicher zutage treten, je größer die Grenzfläche ist. Hierbei ist es zunächst ganz gleichgültig, welches die Natur der beiden zusammenstoßenden Medien ist, ob dieselben gasförmig, flüssig oder fest sind. Verringert man in einer der zusammengrenzenden Medien die Konzentration des Zusatzes, so wird dieselbe auch in dem anderen Medium und in der Grenzschicht verdünnter. Stellt man in einem derselben die ursprüngliche Konzentration wieder her, so wird dieselbe auch in der Grenzschicht und in dem anderen Medium wiederhergestellt, d. h. die beiden Medien stehen untereinander und mit der Grenzschicht bzw. des Zusatzes im Gleichgewicht. Ist das eine der Medien fest, das andere flüssig oder gas-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) LACROIX, Min. Franc., Bd. 3, 1901, S. 342. CORNU, Koll.-Zeitschr., Bd. 4, 1909, S. 15. DITTLER u. DOELTER, Zentralbl. f. Min., 1912, S. 19.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Unters. über mikroskop. Schäume und das Protoplasma. Leipzig 1892. Unters. über Strukturen. Leipzig 1900. Abhandl. der königl. Ges. der Wissensch. Göttingen, Bd. 40, 1896, S. 68.

förmig, so wird sich dieses Gleichgewicht naturgemäß nur an der einen Seite mit meßbarer Geschwindigkeit einstellen, nämlich zwischen der Grenzfläche und der leichtbeweglichen Phase, während das Gleichgewicht zwischen der Grenzschicht und der festen Phase wegen der praktisch unendlich langsamen Diffusion in festen Stoffen praktisch unendliche Zeiten in Anspruch nehmen wird. An der Grenzschicht fest-flüssig bzw. fest-gasförmig besteht demnach eigentlich niemals Adsorptionsgleichgewicht. Man spricht hier von einem solchen, wenn das Gleichgewicht auf der Seite der leichtbeweglichen Phase sich eingestellt hat, denn für unsere kurzdauernden Laboratoriumsversuche kommen die Diffusionsvorgänge in der festen Phase kaum in Betracht. Bei geologischen Zeiten können aber diese natürlich von Bedeutung werden.

Eine feste Grenzfläche adsorbiert demnach aus einem anstoßenden flüssigen oder gasförmigen Medium entweder das Medium selbst. oder einen in demselben gelösten Stoff. Die Adsorption des Mediums kann bei flüssigen Medien naturgemäß nicht beobachtet werden, wohl aber bei gasförmigen, deren Druck vermindert wird. Es fragt sich nun in welcher Form der adsorbierte Stoff in der Grenzfläche enthalten ist, und ob der Vorgang der Adsorption sich nicht einfach unter eine der bekannten Erscheinungen unterordnen ließe. So könnte man z. B. annehmen, daß der adsorbierte Stoff in der Oberfläche in Form einer festen Lösung vorhanden sei, oder aber mit dem Adsorbens eine chemische Verbindung eingehe. Im ersteren Falle müßte die Verteilung zwischen Oberfläche und leichtbeweglicher Phase nach dem bekannten Henry'schen Gesetz erfolgen. Im letzteren aber wäre anzunehmen, daß die von der Grenzfläche aufgenommene Menge unabhängig von der Konzentration in der leicht beweglichen Phase sei. Beides ist nicht der Fall, wie das Studium der sogenannten Adsorptionsisothermen gelehrt hat. Während nämlich die Verteilung nach dem Gesetz von Henry sich durch eine Formel a = kc1, die chemische Verbindung durch eine Formel a = kco darstellen läßt, wo a die Konzentration in der Grenzschicht, c die Konzentration in der Außenphase und k eine Konstante bedeuten, folgen die Adsorptionsisothermen einer anderen Formel, die man meist a = kcn schreibt, won ein konstanter echter Bruch, also eine Zahl zwischen 1 u. 0 ist. Diese Formel wurde direkt als Charakteristikum der Adsorptionsvorgänge angenommen. Es hat sich allerdings gezeigt, daß dieselbe in zahlreichen Fällen die tatsächlichen Verhältnisse nicht gut wiedergibt,1) daß sich vielmehr

FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 143 ff. Titoff, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 74, 1910, S. 641. Miss Homfray, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 74, 1910, S. 129. Marc, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 75, 1911, S. 710; Bd. 76, 1911, S. 59. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 74, 1910, S. 689; Bd. 77, 1911, S. 641.

18 R. MARC.

die Isothermen vielfach so verhalten als ob der Exponent n variabel sei und zwar bis zum Werte 0 abnehme. Diese Abnahme geschieht in einigen Fällen ganz kontinuierlich, in anderen dagegen folgen die Isothermen bis zu recht hohen Konzentrationen der angeführten Formel a = kc<sup>n</sup> mit konstantem n, um dann ziemlich unvermittelt in die Formel kc<sup>0</sup> überzugehen. Die Hauptsache für uns ist zunächst die Teststellung, daß einerseits die Adsorptionsisotherme, wenn sie auch theoretisch noch nicht aufgeklärt ist, doch erlaubt Adsorptionsvorgänge von Lösungs- und Verbindungsvorgängen zu unterscheiden, und daß andererseits die adsorbierte Menge bei höheren Konzentrationen einen Grenzwert besitzt, daß die Grenzfläche nur eine beschränkte Menge zu adsorbieren gestattet. Solche Grenzflächen nennt man gesättigt.¹) Ich glaube, daß dieser gesättigten Grenzfläche eine erhebliche Bedeutung, gerade in den Beziehungen, die uns hier beschäftigen werden, zugeschrieben werden muß.

Was die Stärke der Adsorption anlangt, so ist eine Beziehung zwischen derselben und der Erniedrigung konstruiert worden, die die Grenzflächenspannung durch diese Stoffe erfährt.2) Tatsächlich läßt sich ja die Grenzflächenspannung fest-flüssig in den seltensten Fällen messen. Es ließ sich aber zeigen, daß eine nicht zu leugnende Symbasie zwischen der Reihenfolge besteht, in der die verschiedenen Stoffe an den diversen Adsorbentien: Kohle, Wolle, Seide - adsorbiert werden, und in der sie die Grenzflächenspannung gasförmigflüssig erniedrigen. Daraus wurde dann auch abgeleitet, daß die verschiedenen Stoffe an den diversen Adsorbentien in der gleichen Reihenfolge adsorbiert werden. Dieser Zusammenhang ist allerdingsebenfalls verschiedentlich in Zweifel gezogen worden, jedenfalls aberbesitzt die letztere Folgerung nur so lange eine gewisse Gültigkeit, als es sich nur um amorphe Adsorbentien handelt, während bei kristallinen Adsorbentien die kristallographische Natur der adsorbierenden Fläche eine ganz ausschlaggebende Rolle spielt.

Qualitativ hat sich bezüglich der Adsorbierbarkeit an den verschiedenen Medien herausgestellt, daß Kristalle vorzüglich kolloidale Stoffe, Kolloide dagegen vorzüglich kristalloide Substanzen adsorbieren. Eine merkliche Adsorption von Kristalloid an Kristall findet nur unterganz bestimmten Bedingungen statt.

Eins aber muß natürlich als feststehend angesehen werden, daß die Stoffe in dem Maße als sie adsorbiert werden, die Oberflächenspannung erniedrigen. Denn bei der Adsorption betätigt sich ja die Oberflächenenergie freiwillig, sie muß demnach geringer werden und, da sich die Oberfläche nicht ändert, muß die Spannung abnehmen.

<sup>1)</sup> SCHMIDT, l. c. MARC, l. c.

<sup>2)</sup> FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 92 ff.

### Die Bedeutung der Grenzflächenchemie für die Kristallisationsvorgänge.

Eine übersättigte Lösung repräsentiert uns eine gewisse Menge freier chemischer Energie, die das Bestreben besitzt sich auszugleichen. indem der Überschuß des Gelösten auskristallisiert. Da aber die freie Energiemenge über die ganze homogene Lösung verteilt ist, und hier kein einzelner Punkt vor dem anderen einen Vorzug verdient, so müßte die Kristallisation an allen Teilen gleichzeitig eintreten, es müßte eine sehr große Oberfläche und mithin eine sehr bedeutende Oberflächenenergie gebildet werden und dazu reicht die vorhandene chemische Energie nicht aus. Es tritt also keine Kristallisation ein. Erst wenn wir die chemische Energie so weit steigern, daß sie das Entstehen einer so großen Oberflächenenergie möglich macht, wird Kristallisation eintreten, oder wenn durch Zufall oder durch Absicht die Gleichwertigkeit aller Teile gestört wird, d. h. wenn ein Keim in die Lösung gelangt. Die hier gegebene Erklärung der Übersättigung im sogenannten metastabilen Gebiet, unterscheidet sich nicht prinzipiell von der von Pawlow 1) u. a. und auch von mir selbst verschiedentlich vertretenen, wonach die Übersättigung mit der größeren Löslichkeit der kleinen Kristalle gegenüber der großen in Zusammenhang gebracht wird. Diese größere Löslichkeit wird ja von Gibbs 2) direkt theoretisch postuliert als Folge der größeren Oberflächenenergie derselben. Die Keimwirkung eines eingeführten oder durch Zufall in die Lösung geratenen Kristalles besteht nun darin, daß er die Homogenität der Lösung stört indem er aus der Umgebung kristallisierbare Substanz adsorbiert. Die Tendenz zur Kristallisation steigt also in der unmittelbaren Nähe des Kristalles. Der entstehende Kristall wird sich nun aber nicht etwa neben dem Keim abscheiden, sondern auf demselben, denn dadurch erfährt die bereits durch das Einführen des Keimes geschaffene Oberflächenenergie die geringste Änderung. Durch Diffusion dringt nun neue kristallisierbare Substanz in die Nähe des Keimes, wird wieder adsorbiert und scheidet sich auf ihm ab. So wächst der Kristall. Die Keimwirkung besteht also darin, daß wir an einer diskreten Stelle einer übersättigten Lösung eine Grenzflächenenergie willkürlich schaffen. Die Keimwirkung ist der Grenzflächenenergie proportional. Wir können daher die Keimwirkung auch verringern, indem wir die Grenzfläche verringern, oder indem wir die Grenzflächenspannung verringern. Letzteres geschieht, indem wir die Grenzfläche des Keimes sich betätigen lassen, etwa

2) Thermodyn. Stud., S. 376 ff.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 65, 1909, S. 1-35.

20 R. MARC.

indem wir ihn einen Stoff adsorbieren lassen. Hat dieser Stoff die Eigenschaft, stärker adsorbiert zu werden als der kristallisierbare Stoff und ferner vielleicht noch die Eigenschaft, bereits in sehr geringer Menge adsorbiert die Grenzflächenspannung sehr stark zu erniedrigen, zwei Eigenschaften, die, wie wir vorhin sahen, ja bis zu einem gewissen Grade parallel gehen, so wird bereits eine sehr geringe Zusatzmenge dieses Stoffes genügen, um die Keimwirkung sehr stark herabzusetzen. Tatsächlich hat es sich gezeigt, daß solche Zusätze, wie z. B. viele Farbstoffe und andere kolloide Substanzen die durch eine bestimmte Keimoberfläche bedingte Wachstumsgeschwindigkeit sehr stark herabzusetzen vermögen. Hier wird nun aber die oben festgestellte Tatsache von der Existenz einer Sättigungsgrenze der Adsorption von Bedeutung. Diese Tatsache zeigt uns, daß die Grenzflächenspannung durch Adsorption auf ein Minimum erniedrigt werden kann, und daß dieses Minimum nicht etwa erst bei unendlichen Konzentrationen des adsorbierbaren Stoffes, sondern bei endlichen erreicht wird. Gerade bei der Adsorption von Farbstoffen und manchen anderen Kolloiden an Kristallen wird dieses Minimum bereits bei sehr geringen Konzentrationen der letzteren erreicht, wie besondere Versuche gezeigt haben. Eine solche gesättigte Oberfläche hat daher alle Fähigkeit zur Adsorption verloren und kann mithin auch nicht mehr als Keim wirken. Tatsächlich wurde festgestellt, daß oberhalb gewisser Konzentrationen der Zusätze alle Keimwirkung aufhörte.1)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die kristallographisch verschiedenen Flächen eines Kristalles sich bezüglich aller Eigenschaften wie verschiedene Stoffe verhalten. Dies gilt ganz besonders bezüglich ihrer Oberflächeneigenschaften. Setzen wir daher zu einer Übersättigten Lösung mit Keimen eine geringe Menge eines adsorbierbaren Stoffes, so wird derselbe die Grenzflächenspannung der verschiedenen Grenzflächen verschieden stark beeinflussen. Die Keimwirkung der verschiedenen Grenzflächen wird somit verschieden stark herabgesetzt und die Folge wird ein verschieden rasches Wachsen in den einzelnen Richtungen, somit eine Verzerrung des Kristallhabitus sein. Steigern wir die Zusatzmenge, so wird zunächst wohl der Fall eintreten, daß die Hauptfläche in einer Richtung gesättigt Diese wird also überhaupt nicht mehr wachsen, der Kristall wird tafelig zweidimensional werden. Gehen wir mit der Steigerung weiter, so werden die Flächen in zwei Richtungen als Keime ausscheiden, der Kristall wächst eindimensional spießig. Und schließlich ist die Keimwirkung vollständig verloren gegangen. Eine Lösung

MARC U. WENK, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 68, 1909, S. 104. WENK, Zeitschr. f. Kristall., Bd. 47, 1910, S. 124.

von solcher Konzentration, daß sämtliche Flächen eines eingeführten Kristalles gesättigt sind, wird sich zunächst genau so verhalten als ob sie frei von Keimen wäre. Bei fortgesetztem Einengen tritt plötzlich spontane Kristallisation ein. Alsbald wird aber nun ein ganz wesentlicher Unterschied bemerkbar. Während nämlich in der reinen Lösung die ersten ausgefallenen Kristalle sofort als Keime dienen und weiterwachsen, werden die in der kolloid- bzw. farbstoffhaltigen sofort durch Adsorption gesättigt und können nicht weiterwachsen. Die Kristallisation kommt daher bei einer sehr bedeutenden Übersättigung wieder zum Stillstand und die entstandenen Kristalle sind praktisch null-dimensional, d. h.: man erhält unter dem stärksten Mikroskop kaum differenzierbare Kristallembrionen, die unter Umständen so fein ausfallen, daß sie selbst die feinsten Filter verstopfen und ganz den Charakter eines Kolloids besitzen können. Anhäufungen solcher auf diese Weise entstandener Kristallembrionen mögen vielleicht die äußerst feinen Kristallteilchen sein, aus denen das Tigerauge gebildet wird. Daß diese Erscheinungen und Tatsachen gerade bei der Beurteilung des Kristallhabitus in der Natur, wo es so leicht vorkommen kann, daß Stoffe in Berührung mit leicht adsorbierbaren kolloiden Stoffen kristallisieren, eine Rolle spielen, liegt auf der Hand. Es sind naturgemäß noch andere Möglichkeiten vorhanden, die auf die Ausbildung der Kristalle von Einfluß sein können. Ich erwähne z. B. nur die verschiedene Löslichkeit in den kristallographisch verschiedenen Richtungen. Diese Einflüsse haben aber mit der Grenzflächennatur des Vorganges nichts zu tun und ihre Besprechung gehört daher nicht hierher.

Das was oben für die Bildung von Kristallen aus der Lösung gesagt worden ist, gilt mehr oder weniger auch für die Kristallisation aus dem Schmelzfluß. Von Freundlich i) ist auf Grund der Versuche Pickard's 2) gezeigt worden, daß auch die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in ihrer Schmelze durch Zusatz von Fremdstoffen verringert wird, und daß diese Fremdstoffe in dem Maße wirksam sind, als sie adsorbiert werden. Diese Tatsache wird verständlich, wenn wir die Schmelzen eines Stoffes in der Nähe seines Kristallisationspunktes auffassen als eine Lösung einer Molekülart in einer anderen, und zwar der Molekülart, aus der sich die Kristalle aufbauen, in der Molekülart, die die Hauptmasse der Schmelze ausmacht. Diese Auffassung ist bereits seit langem von O. Lehmann 3) propagiert worden, ihre Notwendigkeit ergibt sich auch aus anderen als den von ihm angestellten Betrachtungen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 75, 1910, S. 245.

Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 42, 1902, S. 17.
 Molekularphys., Bd. 1, S. 688. Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 71, S. 3, 363.

#### Die Wechselwirkungen von Kristalloiden und Kolloiden und die hierbei entstehenden Gebilde.

Die oben gegebenen Schilderungen sind von einem gewissen Einfluß auf die Erklärung der zahlreichen eigenartigen und interessanten Erscheinungen, die man beobachtet, wenn man kristallisierbare Substanz oder fertige Kristalle mit kolloiden Lösungen oder Gelen in Wechselwirkung treten läßt. Solche Wechselwirkungen und ihre Folgen sind ziemlich zahlreich beobachtet worden. Ich will mich hier in der Hauptsache auf die ergebnisreichen Arbeiten Schades, Liesegangs und einiger anderer beschränken.

SCHADE 1) ging bei seinen Untersuchungen von der vielfach beobachteten Tatsache aus, daß die im Organismus gebildeten Steine, die Gallen-, Blasen- und Nierensteine, eine konzentrisch-schalige, vielfach radialfaserige Struktur besitzen, und hierin eine große Ähnlichkeit mit den anorganogenen Rogen- und Erbsensteinen aufweisen. Er untersuchte eine Anzahl dieser Steine und konnte feststellen, daß es gelingt aus denselben einerseits mittels Chloroform die organischen, andererseits mittels Säuren die anorganischen Bestandteile herauszulösen, ohne daß dieselben hierbei ihre Struktur verloren. Er schloß daraus, daß beide Bestandteile, die organisch-kolloide und die anorganisch kristalline an dem Aufbau des Gerüstes beteiligt sind, und daß nicht etwa die eine Substanz nur als Bindemittel für die andere diene. Um die hier vorliegenden Verhältnisse auch syntetisch zu reproduzieren, stellte sich Schade kolloide Lösungen von Fibrin aus Rinderblut her, schüttelte dieselben mit einer bestimmten Menge von Kalziumphosphat oder Karbonat und fällte nun aus dieser milchig aussehenden Flüssigkeit das Kolloid mittels eines Elektrolyten aus. Der so erhaltene Niederschlag bildete, meist schon nach wenigen Minuten, einen elastischen Sedimentfibrinkuchen, der bereits nach 14 Tagen bis 3 Wochen steinartig hart geworden war.

Die Vorgänge, die sich während der Erhärtung vollziehen, wurden mikroskopisch verfolgt. Es erwies sich, daß das anfänglich ausfallende Produkt eine ziemlich homogene Beschaffenheit besaß. Diese Beschaffenheit wurde aber dadurch immer heterogener, daß die im Sediment mit ausgefallenen Kristalle in dem Kolloid genau wie in einer Flüssigkeit wuchsen, uud zuletzt Größen von 1—2 mm erreichten.

Schade kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß solche konzentrisch-schalige Strukturen stets da auftreten, wo ein gelbildendes Kolloid gleichzeitig mit einem kristallinischen Stoff zur Abscheidung gelangt. Das radialfaserige in der Struktur scheint

<sup>1)</sup> Kolloid. Zeitschr., 1909, S. 175. Kolloidchem. Beihefte, Bd. 1, 1910, S. 375.

ganz allgemein bei Stoffen aufzutreten, die aus dem Gelzustande kristallisiert sind, wie dies Mügge 1) ausführt. Solche Stoffe sollen z. B. der rote und braune Glaskopf, der Psilomelan, Holzzinn, Zirkonglaskopf, und der Karlsbader Erbsenstein sein. Richtiger wäre vielleicht: daß die Radialfaserigkeit für Stoffe charakteristisch ist, bei denen die Kristallisation in Gegenwart eines Geles stattgefunden hat. Der kristallisierende Bestandteil kann dann offenbar das Gel selbst, oder wie es bei den Schade'schen Versuchen der Fall war, ein anderer Stoff sein. Daß bei der Entstehung der Rogensteine die Bedingungen gegeben waren, die zu den von Schade realisierten Verhältnissen führen konnten, erscheint nicht ausgeschlossen. So findet sich bei vielen derselben noch unveränderte Kolloidsubstanz als Gerüstsubstanz vor. Dieses Kolloid ist meist Eisenhydroxyd oder Siliciumhydroxyd. Solche Gerüstsubstanzen konnten z. B. bei einem lothringer Rogenstein nachgewiesen werden. Es ist aber auch durchaus möglich, daß in vielen Fällen das Karbonat als Gel sich primär abgeschieden hat, da das Auftreten von Solen und Gelen dieses Stoffes in neuester Zeit wahrscheinlich gemacht worden ist.

Die Versuche Liesegang's befassen sich damit die Vorgänge festzustellen, die sich vollziehen, wenn eine übersättigte Lösung gleichzeitig mit einem Kolloid oder auf bzw. in einem Gel zur Abscheidung gelangt. Sein erster Versuch in dieser Richtung datiert bereits aus dem Jahre 1896.<sup>2</sup>) Liesegang tränkte ein Gelatinegel mit Ammoniumbichromat und brachte einen Tropfen Silbernitrats darauf. Das schwer lösliche Silberchromat schied sich dann in Ringen ab, die in immer weiteren Kreisen den ursprünglichen Platz des Tropfens umgaben. Beim Kristallisieren von Kaliumchromatlösung auf Gelatine <sup>3</sup>) erhielt er feine Dendritformen. Die so erhaltenen Formen erinnern in vielen Fällen lebhaft an Bildungen, wie man sie auch in der Natur z. B. in den Opalen, Achaten und anderen Gelen vielfach beobachtet. Bei den Achaten sind es vor allen Dingen die Eisensalze, die in Form von konzentrischen Ringen denselben ihr charakteristisches Aussehen verleihen.

Es würde hier wohl zu weit führen, wollten wir alle einzelnen Beobachtungen wiedergeben, die in dieser Richtung von Liesegang und zahlreichen anderen Autoren angestellt worden sind. Für uns genügt es auf das Gemeinsame dieser Versuche und der oben geschilderten Versuche Schade's hinzuweisen. Dieses Gemeinsame besteht eben in der Wechselwirkung zwischen gelbildendem Kolloid und kristallisierbarer Lösung oder einer Kristalle abscheidenden Suspension.

<sup>1)</sup> Zentralbl., 1911, S. 193.

<sup>2)</sup> Photogr. Arch., 1896, S. 321.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 48, 1906, S. 364.

Bei dieser Wechselwirkung dürfte nun ebenso wie bei den oben geschilderten Versuchen die Adsorption eine ganz wesentliche Rolle spielen und der Begriff der gesättigten Oberfläche wird sich hier sehr fruchtbringend verwerten lassen. Das Verständnis dieser Wechselwirkungen wird vielleicht erleichtert durch einige einfache Versuche, die sich auch als Vorlesungsversuche sehr gut eignen.

Schüttelt man eine kolloide Lösung, z. B. eine Farbstofflösung, mit einem dieselbe gut adsorbierenden feinen Kristallpulver, z. B. Bleikarbonat, und man hat die Konzentration so gewählt, daß nach Sättigung der Oberfläche des Karbonats noch eine größere Menge Farbstoff in der Lösung bleibt, so setzt sich das angefärbte Karbonat nur sehr langsam zu Boden. Ist dagegen die Konzentration nur so groß gewesen, daß fast aller Farbstoff aus der Lösung durch die Adsorption entfernt wurde, so erfolgt dieses Absetzen rasch. ersteren Fall übte der Farbstoff, der nicht adsorbiert war, offenbar eine kolloide Schutzwirkung aus. Setzt man zu dieser ersteren Lösung einen Elektrolyten hinzu, so wird das oberflächlich mit Farbstoff gesättigte Kristallpulver rasch sedimentiert. Ein solches oberflächlich mit Farbstoff oder allgemeiner mit Kolloid gesättigtes Kriställchen verhält sich also wie ein großes kolloides Teilchen, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß solche Kriställchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes wandern. Es verhält sich also dieses Teilchen auch in dieser Beziehung wie ein Kolloid. Daß solche Verhältnisse, wie die eben beschriebenen, bei vielen Sedimentationsvorgängen, z. B. an den Flußmündungen, wo kristalline und kolloide Stoffe gemeinsam der Einwirkung der im Meerwasser enthaltenen Elektrolyte ausgesetzt werden, eine Rolle spielen können, liegt auf der Hand.

Es ist nun klar, daß die mit Farbstoff bzw. einem sonstigen Kolloid oberflächlich gesättigten Kristalle zwar nicht mehr als Keime in einer übersättigten Flüssigkeit wirken, also nicht weiterwachsen können, daß sie aber ganz wie kolloide Stoffe jetzt ihrerseits kristalloide Stoffe aus der Umgebung adsorbieren können. So kann nach einiger Zeit, wenn inzwischen die Entwässerung des Geles einigermaßen weit fortgeschritten ist, wieder die Bedingung für die Ausscheidung von kristallinischer Substanz gegeben sein, die sich alsbald wieder durch Adsorption mit kolloider Substanz umgibt und so an dem Weiterwachsen in der Lösung wieder behindert wird. So läßt sich sehr wohl die intermittierende Abscheidung kolloider und kristallinischer Substanz verstehen und von Liesegang 1) ist auch wiederholt auf die Rolle hingewiesen worden, die der Adsorption bei seinen Beobachtungen zukommt. Aber sowohl

<sup>1)</sup> Kolloid. Zeitschr., Bd. 7, 1910, S. 96.

bei diesen wie den Schade'schen Beobachtungen ist noch ein anderer ganz wesentlicher Faktor zu berücksichtigen, nämlich die Difffusion in den Gelen.

Diese Diffusion steht aber mit der Natur der Gele in engstem Zusammenhang.

Die Gele sind Gebilde aus kolloidal-amorpher Substanz, die eine eigenartige schaumähnliche Struktur besitzt. In den Schaumkammern befindet sich zunächst eingeschlossen die Flüssigkeit, aus der sich das Gel abgeschieden hat. Die Annahme einer solchen Struktur ist bereits von van Bemmelen¹) gemacht worden und später von Quincke und namentlich von Bütschll²) durch eine eingehende mikroskopische Untersuchung bestätigt worden. Die Schaumkammern dieser Gele sind so außerordentlich klein, daß die letzteren den Eindruck der Einphasigkeit erwecken und die Mehrphasigkeit nur mit den stärksten Vergrößerungen dargelegt werden kann. Diese Schaumstruktur ist aber natürlich für das ganze Verhalten der Gele von Bedeutung, sie stempelt sie durch die damit verbundene große Grenzfläche zu Kolloiden.

Die Schaumwände können entweder elastisch sein, oder aber starr. Vielfach haben dieselben anfänglich eine elastische Natur und werden mit zunehmender Stabilität des Geles immer fester und zuletzt starr, wie dies z. B. bei dem Gele des Kieselsäurehydrates der Fall ist. Wird ein solches starr gewordenes Gel entwässert, so behält es seine Form und seine wabige Struktur bei. Solche durch teilweise Entwässerung erhaltene mineralische Gele sind z. B. der Opal und der Tabaschir, die, wie aus den mikroskopischen Untersuchungen BÜTSCHLI'S hervorgeht, aus einem System feiner mit Luft gefüllter Lamellen bestehen. Ist die Trennungswand dagegen elastisch, so wird bei der Entwässerung das Gel sich zusammenziehen und eine entsprechend höhere Dichte erhalten. Bleiben die Wände elastisch, so kann das Gel auch wieder erneut Flüssigkeit, hier speziell Wasser aufnehmen und dadurch wieder sein früheres Volum erreichen. Diesen Vorgang nennt man Quellung. Die Quellung spielt in der anorganischen Natur zweifellos eine wesentliche Rolle, ebenso oder wohl noch mehr der entgegengesetzte Vorgang, die Entwässerung.

Diese Vorgänge verlaufen aber nun angesichts der komplizierten Natur der Gele keineswegs so einfach. Es kann ja das Wasser in denselben in dreierlei Weise gebunden sein: einmal als eingeschlossenes Wasser, dann zweitens ist Wasser an den Gerüstwänden des Geles in mehr oder minder großer Menge adsorbiert und drittens kann

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 5, 1894, S. 466; Bd. 13, 1897, 233; Bd. 18, 1898, S. 14, 98; Bd. 30, 1902, S. 265. Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, Bd. 7, S. 37.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) l. c.

26 R. MARC.

natürlich auch unter Umständen Wasser chemisch gebunden sein, d. h. die Substanz des Gelgerüstes kann ein Hydrat sein.

Bei der Abgabe des in den Schaumwänden eingeschlossenen Wassers kann zweierlei eintreten. Einmal kann der Dampfdruck des Wassers z. B. beim Entwässern bei einer höheren Temperatur die Gerüstwände sprengen oder aber das Wasser kann durch Diffusion aus denselben herausgelangen. Einer solchen Diffusion steht ja nichts im Wege, da kolloide Membranen, und als solche sind ja die Wände aufzufassen, für Wasser leicht durchlässig sind. Bei gegebener Temperatur und gegebenem äußeren Druck wird daher dieser Teil des Wassers mit einigermaßen konstanter Geschwindigkeit abgegeben werden. 1st das eingeschlossene Wasser entfernt, so wird das adsorbierte entweichen. Die Geschwindigkeit, mit der dieses stattfindet, wird natürlich eine ganz andere sein, und wird zudem nicht konstant, sondern variabel sein, und zwar entsprechend der bekannten Gleichung der Adsorptionsisotherme mit einer gebrochenen Potenz des noch vorhandenen Wassers abnehmen. Dieser Annahme entsprechen auch angenähert die von van Bemmelen 1) an Kieselsäuregelen angestellten Entwässerungsversuche. Der Übergang von dem ersten Teil der Entwässerung (Abgabe des eingeschlossenen Wassers) zu dem zweiten (Abgabe des adsorbierten Wassers) ist durch einen deutlichen Knick gekennzeichnet. Gleichzeitig beobachtet man eine deutliche Änderung an dem Gel, es wird trübe und schließlich weiß und undurchsichtig. In dem Maße als das adsorbierte Wasser abgegeben wird, kann dann wieder Aufhellung des Geles erfolgen. Die Quellungsvorgänge sind diesen Entwässerungsvorgängen ziemlich analog, aber natürlich entgegengesetzt.

Die kolloide Natur der Gelgerüstsubstanz kann aber auch noch eine andere Art der Entwässerung sowie der Quellung möglich machen. Taucht nämlich ein Gel in eine Salzlösung, so muß infolge des osmotischen äußeren Druckes Wasser nach außen diffundieren und das Gel erfährt eine mehr oder weniger erhebliche Schrumpfung je nach der Festigkeit seiner Schaumwände. Diese Tatsache dürfte wohl auch mineralogische Bedeutung haben. Es kann ein Gel in einer wässerigen Umgebung entwässert werden. Umgekehrt kann ein aus einer salzhaltigen Lösung ausgeschiedenes Gel quellen, wenn es in reines Wasser bzw. verdünnte Lösung kommt.

Es sind freilich auch gelegentlich entgegengesetzte Wirkungen beobachtet worden, so hat es sich gezeigt, daß zahlreiche Salze auf Stärke und Gelatine quellungsfördernd wirken können. Diese Wirkung wird auf die lyotropen, d. h. die Eigenschaften des Dispersions-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 13, 1897, S. 233; Bd. 18, 1898, S. 14, 89; Bd. 30, 1902, S. 265.

mittels verändernden Einflüsse der Salze, zurückgeführt (Samec Kolloidchem. Beihefte, Bd. 3, 123 (1911).

Die Schaumstruktur der Gele macht noch einen anderen Vorgang, die Diffusion in denselben, zu einem recht komplizierten Phänomen. Man braucht ja nur zu bedenken, daß eine diffundierende Lösung durch die eingeschlossene Flüssigkeit des Geles verdünnt werden wird, daß der gelöste Stoff von den Schaumwänden adsorbiert werden wird und daß an dessen Stelle wahrscheinlich adsorbiertes Wasser abgegeben werden wird, daß schließlich bei mehreren diffundierenden Stoffen die kolloiden Scheidewände eine Trennung herbeiführen werden, indem sie den einen Teil rasch, den anderen langsam diffundieren lassen. Solche Diffusionsphänomene sind von Liesegang 1) zahlreich an Gelatinegallerten studiert worden, die mit verschiedenen Indikatoren getränkt waren. Er hat diese Methode der Untersuchung auch benutzt, um verschiedene in der Natur vorkommende mineralische Erscheinungen nachzuahmen und so ihre Entstehung zu erklären. So ließ sich z. B. die eigenartige Lemniskatenform der sog. Imatrasteine künstlich nachbilden, 2) indem ein Chlorcalciumkristall in der Mitte einer großen sodahaltigen Gallerte angebracht wurde. Die Chlorcalciumlösung diffundiert nach den verschiedenen Richtungen, fällt in der Gallerte die Soda aus, diese diffundiert mit einer anderen Geschwindigkeit als diejenige des Chlorcalciums in die infolge der Fällung sodafrei gewordenen Stellen, dem Chlorcalcium entgegen und hemmt so wiederum das Vordringen des letzteren. Kann aus irgendeinem Grunde an eine Stelle weniger rasch Soda gelangen, so wird dorthin das Chlorcalcium rascher diffundieren und das in den Poren der Gallerte sich bildende Mineral, also in unserem Falle der kohlensaure Kalk, wird eine Ausbuchtung in dieser Richtung erfahren. Der Vorgang, der zur Bildung der Imatrasteine führte, dürfte ein ähnlicher gewesen sein. Das Medium, in dem die Diffusion stattfand, war Bänderton, die durch Umsetzung in seinen Poren gebildete Substanz kohlensaurer Kalk, der den Ton so weit verkittete, als die Reaktion fortschritt.

Auch bei der Entstehung der sog. Lebacher Knollen, der fossilumschließenden Eisenerzknollen, soll eine Diffusion in dem ursprünglich kolloiden Medium und die Reaktion mit einem von außen hinzudiffundierenden Stoff die Erklärung abgeben.

Namentlich aber ist auch die eigenartige Struktur der Achate durch eine Diffusion gelöster Eisensalze in Kieselsäuregelen und Begegnung in denselben mit anderen diffusiblen das Eisen fällenden Salzen zu erklären.<sup>3</sup>)

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kolloidchemie, Bd. 10, 1912, S. 219 und anderweit.

<sup>2)</sup> Zentralbl. f. Min., 1912, S. 390.

<sup>3)</sup> Liesegang, Achatprobleme. Zentralbl. f. Min., 1911, S. 497.

28 R. MARC.

Recht interessant werden die Verhältnisse, wenn das Kolloid erst als Produkt der Berührung der beiden diffusiblen Salze entsteht. Wir haben dann die Bedingungen, die zur Bildung der bekannten TRAUBE'schen Zellen führen, die man z. B. erhält, wenn man ein Körnchen Kupfersalz in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz wirft. Das Kupfersalzkörnchen umgibt sich alsbald mit einer Niederschlagsmembran, in die von außen Wasser eindringt und die Kupfersalzlösung zu verdünnen trachtet. Dadurch schwillt die Membran an. reißt aber nicht, denn sie würde ja an der Rißstelle immer sofort aufs neue gebildet. So wächst ein wurmartig geformter Kolloidschlauch. Würden nach einiger Zeit außen und innen isotonische Lösungen sich befinden, so würde das Diffundieren des Wassers und mithin das Wachsen des Gebildes aufhören, es würde nur noch Kupfersalz nach außen und Blutlaugensalz nach innen zu diffundieren streben und da, wo sie einander begegnen, neue Membran bilden. Die Kolloidmembran verdickt sich und kann allmählich beträchtliche Dimensionen annehmen. Solche Traube'sche Zellen spielen nach Graber 1) bei der Bildung der eisenreichen Kernkonkretionen aus dem Quadersandstein der nordböhmischen Kreideplatte eine Rolle. und es ist ihm gelungen, durch einen entsprechenden Versuch diese Konkretionen künstlich nachzubilden. Und die unregelmäßigen gekrümmten braunschwarzen Striche auf einem Achat der Sammlung von Dr. Reuber sind nach Liesegang<sup>2</sup>) Überreste gerissener Traube'scher Zellmembranen aus Eisenhydroxydul.

Die Gele sind jedenfalls als instabile Gebilde anzusehen und gehen meist über kurz oder lang in den stabilen großkristallinischen Zustand über. Je nachdem, ob das Gel bei seiner Kristallisation bereits in einem ziemlich starren oder noch in einem weichen Zustand sich befunden hat, werden Andeutungen der ursprünglichen Gelstruktur erhalten bleiben, oder nicht. Jedenfalls besteht unter Umständen die Möglichkeit, einem kristallisierten Produkt anzusehen, ob es einmal gelförmig war oder nicht.

So ist z. B. nach van Bemmelen der kristalline Hydrargillit, der nach Bauer aus lauter winzig kleinen Schuppen besteht, eine Pseudomorphose nach dem ursprünglichen kolloiden Silikat. Bei der Kristallisation wasserhaltiger Gele ist zu beachten, daß durch die Kristallisation das eingeschlossene und auch der größte Teil des adsorbierten Wassers frei werden muß, es muß daher Arbeit gegen die Adsorptionskräfte geleistet werden. Die Kristallisation wird sich also wohl um so leichter vollziehen, je weitgehender das Gel bereits entwässert ist.

Natürlich kann das Wasser bei der Kristallisation auch teilweise chemisch gebunden werden. So ist nach van Bemmelen der Hydrargyllit

<sup>1)</sup> N. Jahrb., Beil.-Bd. 25, 1908, S. 487.

<sup>2)</sup> Zentralbl. f. Min., 1912, S. 65.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O als ein Kristallisationsprodukt wasserhaltigen Tonerdegels anzusehen, in dessen Begleitung er auch häufig angetroffen wird.

# Die reaktionsbefördernde Wirkung der Adsorption, die Adsorptionsverbindung und ihre mineralogische Bedeutung.

Es sei nun zuletzt noch eine ganz wesentliche Wirkung der Oberflächenreaktion, der Adsorption, hier erwähnt, nämlich ihre katalytische Wirkung. Es ist eine bereits seit langer Zeit bekannte Tatsache, daß zahlreiche poröse Stoffe Reaktionen mit merklicher Geschwindigkeit sich abspielen lassen, die sich bei Abwesenheit dieser Stoffe nur äußerst langsam, meist überhaupt nicht merklich vollziehen.

Diese Stoffe nennt man nach dem Vorschlage von Berzelius bekanntlich Katalysatoren. Als die bekanntesten dieser Reaktionen sei z. B. die technische Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren erwähnt, in der die beiden Gase O<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> sich bei wenigen hundert Grad an der Oberfläche von Platinasbest zu SO<sub>3</sub> vereinigen, oder die Entflammung von Leuchtgasluftgemischen an der Oberfläche von Platinmohr, wie sie in unseren Anzündern verwendet wird.

Es hat sich zeigen lassen, daß die Wirkung des feinverteilten Stoffes in einer Adsorption besteht. In der adsorbierten Schicht vollziehen sich also diese sonst nicht merklich erfolgenden Reaktionen. Wir müssen uns vorstellen, daß der adsorbierte Stoff in der adsorbierten Schicht in einen Zustand größerer Aktivität gebracht worden ist. Es ist nun keineswegs notwendig, daß die Reaktion, die durch die Adsorption ermöglicht wird, zwischen zwei adsorbierten Stoffen erfolgt, wie dies in unseren Beispielen der Fall ist, sie kann sich natürlich auch abspielen zwischen einem adsorbierten Stoff und dem Adsorbens selbst, das hierbei aber nicht mit seiner ganzen Masse. sondern nur mit seiner Oberfläche in Reaktion tritt. Man spricht in solchen Fällen wohl nach dem Vorgange van Bemmelens von Adsorptionsverbindungen. Eine solche Adsorptionsverbindung ist leicht dadurch von einer einfachen Adsorption zu unterscheiden, daß das Gleichgewicht sich zwar zunächst nach der erwähnten Adsorptionsisotherme einstellen kann, dasselbe aber nicht umkehrbar ist. Verdünnt man nämlich nach Einstellung des Gleichgewichtes die Außenflüssigkeit, so stellt sich das dieser Verdünnung entsprechende Gleichgewicht nicht wieder durch Abgabe von adsorbiertem Stoff an die Lösung her, d. h. das erstlich adsorbierte läßt sich nun durch Auswaschen nicht wieder entfernen. Vielfach erfolgt die Bildung der Adsorptionsverbindung viel langsamer als die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes und dann kann anfänglich der adsorbierte 30 R. MARC.

Stoff wieder ausgewaschen werden, nach einiger Zeit aber nicht mehr. Das Echtfärben zahlreicher Farbstoffe ist ein Beispiel für diese Erscheinungen. Ein mineralogisch interessantes Beispiel ist die Adsorption von Kalisalzen durch Tonerde und Kaolin, während ja bekanntlich die entsprechenden Natronsalze nicht adsorbiert werden. Diese Kalisalze lassen sich auch nach erfolgter Adsorption aus den Tonen nur unvollkommen oder gar nicht auswaschen, erfüllen also das oben gegebene Kriterium der Adsorptionsverbindungen. Diese Adsorptionsverbindung dürfte für die Anreicherung des Kalis in den Sedimenten von erheblicher Bedeutung sein. Auch der rote und weiße Bolus soll nach van Bemmelen als eine Adsorptionsverbindung von Elektrolyten an einem Kolloid aufgefaßt werden.

Eine ganz besonders starke Rolle müssen nach diesem Forscher die Adsorptionsverbindungen in den Verwitterungssilikaten der tonigen, vulkanischen und Lateritböden spielen. Die Verwitterungssilikate bestehen aus wechselnden Mengen einer kolloidalen Kieselsäure, kolloidaler Tonerde, Alkalien und Wasser. Es ist ganz ausgeschlossen nach den eingehenden Analysen dieses Forschers, daß es sich hier etwa um irgendwelche Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis handeln solle. Vielmehr ist die prozentuale Zusammensetzung von allerhand äußeren Einflüssen, und nicht zum mindesten von der Größe der Oberfläche, abhängig. So konnte z. B. für eisenarme Tone nachgewiesen werden, daß das Eisenoxyd die Tonteilchen "bekleidet" (d. i. adsorbiert ist) und, daß der Eisengehalt um so größer ist, je feiner die einzelnen Tonteilchen waren. Die bei sorgfältiger Schlämmung sich zuletzt absetzenden Teilchen hatten reichlich doppelt so viel Eisen als die zuerst sich absetzenden, also größeten Teile.

Ein besonderes Interesse erwecken die Verhältnisse, bei denen zwei Gele gleichzeitig zur Abscheidung gelangen, wie dies bei den eben besprochenen Tonen das Gel der Kieselsäure und des Aluminiumoxydes sind. Man erhält hierbei ein makroskopisch homogenes Gel, in dem aber die Bestandteile zweifellos nicht in Form chemischer Verbindungen enthalten sind. Andrerseits handelt es sich bei diesen gemischten Gelen auch nicht lediglich um einfache Gemische, da sie nicht durch die einfachen spezifischen Trennungsmethoden ohne weiteres voneinander zu trennen sind. Auch hier nimmt van Bemmelen zu identifizieren sind, ist angesichts des Wenigen, was man über die Verhältnisse und über das Wesen der Adsorptionsverbindung weiß, nicht mit Sicherheit festzustellen.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß die Plastizität der Tone ebenfalls von zahlreichen Forschern mit den kolloiden Eigenschaften derselben in Verbindung gebracht wird, doch sind unsere Kenntnisse in dieser Richtung wohl noch sehr lückenhafte. Immerhin scheint es wohl sehr plausibel, daß zwischen der Plastizität und der Quellbarkeit enge Beziehungen herrschen.

# Schluß.

Überblicken wir das gesamte Gebiet der Kolloidchemie, soweit es für die mineralogischen Fragen von Bedeutung sein kann, noch einmal, so werden wir uns des Eindruckes kaum erwehren können, daß zwar ein reichhaltiges Tatsachenmaterial vorhanden ist, daß aber die theoretischen Beziehungen zwischen diesen Tatsachen noch zum größten Teil auf recht schwanker Grundlage stehen, ja daß vielfach überhaupt noch die Möglichkeit zur Konstruktion eines theoretischen Zusammenhanges fehlt. Nur eines steht wohl auf sicherer, weil thermodynamischer Basis, es ist das das Gibbs'sche Gesetz der Oberflächenenergie und die auf dasselbe basierten Schlüsse werden sicherlich nicht trügen. Sonst aber kann aus den eben genannten Gründen die Mineralogie von der Kolloidchemie noch nicht den Vorteil erwarten, den ihr etwa die Phasenregel und überhaupt die chemische Gleichgewichtslehre beschert hat. Vielmehr erscheint es Aufgabe der Mineralogie selbst, durch ihre Beobachtungen an natürlichen Kolloiden das Tatsachenmaterial zu erweitern und so die Auffindung theoretischer Zusammenhänge zu erleichtern.

Wieweit sich die Mineralogie tatsächlich bereits dieser Aufgabe unterzogen hat, das werden wir ja nun aus dem nächsten Vortrage

wohl ersehen können.

# Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie.

(Spezieller Teil.)

Von

# Alfred Himmelbauer,

Wien.

- Andree, K., Die Diagenese der Sedimente, ihre Beziehung zur Sedimentbildung und Sedimentpetrographie. Geol. Rundsch., Bd. 2, 1911, S. 61, 117.
- Arsandaux, H., Über die Zusammensetzung des Bauxites. Compt. rend., Bd. 148, 1909, S. 936, 1115.
- 3. —, Beitrag zur Kenntnis des Laterites. Ebenda, Bd. 199, 1909, S. 682, 1082.
- Ashley, H. E., Die Kolloidsubstanz des Tones und ihre Messung. Dep. of the interior U. S. Geological Survey, Bull. 388, 1909.
- BAUER, M., Beiträge zur Kenntnis der Seychellen, insbesondere zur Kenntnis des Laterites. N. Jahrb. f. Min., Bd. 1898, II, S. 163.
- —, Beitrag zur Kenntnis des Laterites, insbesondere dessen von Madagaskar. Ebenda, Festband 1907, S. 33.
- 7. Becheld, H., Strukturbildung in Gallerten. Zeitschr. f. physikalische Chemie, Bd. 52, 1905, S. 185.
- Bemmellen, J. M. van, Die Absorption. Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption (herausgegeben von W. Ostwald) Dresden 1910.
- 9. —, Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. Zeitschr. f. anorganische Chemie, Bd. 22, 1899, S. 313.
- Benedicks, C., Feste Kolloide in der Metallographie. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 7, 1910, S. 290.
- Biltz, W., Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 37, 1904, S. 1095.
- BOUCHONNET, A., Adsorption der Farbstoffe durch die Ocker. Bull. soc. chim. de France (4), Bd. 11, S. 454.
- Calderon, S., Mitteilung über die Entwicklung der Kieselsäuremineralien. Bull. R. Soc. españ. Hist. nat. Nov. 1908. (Referat Zeitschr. f. Krystallographie, Bd. 39, 1911, S. 300.)
- Canaval, R., Altersverschiedenheiten bei Mineralen der Kieslager. Zeitschr. f. prakt. Geolog., Bd. 18, 1910, S. 181.

- Caspari, W. A., Beiträge zur Chemie des unterseeischen Glaukonites. Proc. Edinb. Roy. Sos., Bd. 30, 1909, S. 364. (Ref. Zeitschr. f. Krystallographie, Bd. 50, 1911, S. 263.)
- LE CHATELIER, H., Die Plastizität der Tone. Gedenboek an J. M. van Bemmelen. 1910, S. 163.
- COLLET, L. W. und LEE, G. W., Untersuchungen über den Glaukonit. Proc. Edinb. Roy. Soc., Bd. 26, 1906, S. 238. (Ref. Zeitschr. f. Krystallographie, Bd. 45, 1908, S. 302.)
- CORNU, F., Über den Pleochroismus mit basischen Teerfarbstoffen angefärbter Silikate. Tschermak's Min.-petr. Mitt., Bd. 25, 1906, S. 453.
- 19. —, Die Verbreitung der Hydrogele in der Natur. Tschermak's Min.-petr. Mitt., Bd. 28, 1909, S. 196.
- 20. —, Über die Verbreitung gelartiger Körper im Mineralreich, ihre chemischgeologische Bedeutung und ihre systematische Stellung. Centralbl. f. Min. 1909, S. 324.
- 21. —, Über die Verbreitung von Hydrogelen im Mineralreich, ihre systematische Stellung und ihre Bedeutung für die chemische Geologie und die Lagerstättenlehre (Vorläufige Mitteilung). Verhandlungen der k. k. geologisch. Reichsanst., 1909, No. 2, S. 41.
- —, Die Bedeutung gelartiger Körper in der Oxydationszone der Erzlagerstätten.
   Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 17, 1909, S. 81.
- 23. Über die Verbreitung von Hydrogelen im Mineralreich. Ebenda, S. 143.
- 24. —, Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 15.
- 25. —, Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite. Ebenda, S. 89.
- 26. —, Der "Tongeruch" und andere Gerüche der Hydrogele des Mineralreichs. Ebenda, S. 90.
- 27. —, Hydrogele des Mineralreichs in den Gruppen der Elemente, Sulfide und Haloidsalze. Ebenda, S. 187.
- 28. —, Schrumpfung, der inverse Vorgang der Quellung und das Gesetz der Homoisochemite. Ebenda, S. 189.
- 29. Natürliches kolloides Molybdänsulfid (Jordisit). Ebenda, S. 190.
- 30. —, Optische Untersuchung der von Stremme dargestellten Tonerdekieselsäuregele. Ebenda, S. 277.
- 31. -, Die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Kolloidchemie. Ebenda, S. 291.
- 32. —, A. Breithaupt, seine Bedeutung für Kolloidehemie und Mineralogie. Ebenda, S. 300.
- 33. —, Die Anwendung der histologischen Methodik zur mikroskopischen Bestimmung von Kolloiden, namentlich in der Bodenkunde. Ebenda, S. 304.
- 34. Cornu, F. und Lazarevič, M. Adsorptionsverbindungen im Mineralreiche. Ebenda, S. 295.
- 35. Cornu, F. und Leitmeier, H., Über analoge Beziehungen zwischen den Mineralen der Opal-, Chalcedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreihe. Ebenda, S. 285.
- 36. CORNU, F. und Schuster, C., Zur Kenntnis der Verwitterung des Natrolithes in Phonolithen. Tschermak's Min.-petr. Mitt., Bd. 26, 1907, S. 321.
- 37. DITTLER, E., Über die Kolloidnatur der Erbsensteine. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 277.
- 38. Zur Entstehung des Delvauxit. Ebenda, S. 35.
- 39. —, Über die Einwirkung organischer Farbstoffe auf Mineralgele. Ebenda, Bd. 5, 1909, S. 93.

- 40. DITTLER, E. und DOELTER, C., Bauxit, ein natürliches Tonerdehydrogel. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 9, 1911, S. 282.
- 41. -, Zur Charakteristik des Bauxits. Centralbl. f. Min., 1912, S. 19.
- 42. -, Zur Nomenklatur der Tonerdehydrate. Ebenda, S. 104.
- 43. DOELTER, C., Allgemeine chemische Mineralogie, Leipzig 1890.
- 44. -, Über kolloide Färbemittel im Mineralreiche. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 188.
- Doss, B., Über die Natur und Zusammensetzung des in miocänen Tonen des Gouvernements Samara auftretenden Schwefeleisens. N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 23, 1912, S. 662.
- 46. Dumanski, A., Über die Lösungen des blauen Molybdänoxydes. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 7, 1910, S. 20.
- 47. Ehrenberg, P., Einige Ergänzungen über Probleme der Kolloidchemie in der Bodenkunde. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 5, 1909, S. 100.
- 48. Ehrenberg, P. und Pick, H., Die Bedeutung der Bodenkolloide für die Bestimmung der Hygroskopizität in Acker- und Waldboden. Gedenboek an van Bemmelen, 1910, S. 194.
- Endell, K., Über die chemische und mineralogische Veränderung basischer Eruptivgesteine bei der Zersetzung unter Mooren. N. Jahrb. f. Min. etc., Beil.-Bd. 31, 1911, S. 1.
- 50. —, Zur quantitativen Bestimmung der Kolloide in Tonen. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 5, 1909, S. 244.
- Fischer, H., Experimentelle Studien über die Entstehung der Sedimentgesteine.
   Monatsber. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1910, S. 247.
- Fischer, H. W., Über positives Eisenoxydhydrat. Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 66, 1910, S. 37.
- Gagel, C., Beobachtungen über Zersetzungs- und Verwitterungserscheinungen in jungvulkanischen Gesteinen. Centralbl. f. Min., 1910, S. 225, 271.
- 54. Gagel, C. und Stremme, H., Über einen Fall von Kaolinbildung im Granit durch einen kalten Säuerling. Ebenda, 1909, S. 427, 467.
- Gaub, F., Die jurassischen Oolithe der schwäbischen Alp. N. Jahrb. f. Min., Bd. 1908, H., S. 87.
- 56. Geinitz, E., Kolloiderscheinungen in Konkretionen. Centralbl. f. Min., 1912, S. 282.
- 57. GLINKA, K. D., Untersuchungen im Gebiete der Verwitterungsprozesse. Trav. de la Soc. des Nat. de St. Petersbourg, Bd. 24, 1906, S. 1. (Referat Zeitschr. f. Krystallographie, Bd. 36, S. 283.)
- 58. Graber, V., Eisenreiche Kernkonkretionen aus dem Quadersandstein der nordböhmischen Kreideplatte. N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 25, 1908, S. 467.
- Grandjeau, F., Färbung von Tonen mittels Anilinfarben. Bull. soc. franç. min., Bd. 32, 1909, S. 408.
- Hatschek, E. u. Simon, A. L., Die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen und die Entstehung von Goldlagern. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 10, 1912, S. 265.
- Hauser, O., Notiz, betreffend das Farbenspiel des Alexandrites. Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 23, 1910, S. 1464.
- 62. -, Über Schaumopal. Centralbl. f. Min., 1911, S. 436.
- 63. HIMMELBAUER, A., Über ein Verfahren zur Darstellung von kolloidem Schwefel. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 307.
- 64. Die Paragenesis der Zeolithe aus den Melaphyren Südtirols. Mitteil. d. naturwissenschaftl. Vereins Wien, Bd. 8, 1910, S. 89.

- 65. HISSNIK, D. J., Die kolloidalen Stoffe im Boden und ihre Bestimmung. Verhandl. d. 2. internation. Agrogeologenkonf. Stockholm, 1911, S. 25.
- Höfer, H., Die Mineralien Kärntens. Jahrb. d. naturhist. Landesmuseums von 66. Kärnten, 1871, S. 42. Studien aus Kärnten. N. Jahrb. f. Min., 1871, S. 561.
- Hundeshagen, B., Über die Anwendung organischer Farbstoffe zur diagnostischen 67. Färbung mineralischer Substrate. Zeitschr. f. angew. Chem. und Centralbl. f. techn. Chem., Bd. 21, 1908, S. 2405 u. 2454; N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 28, 1909, S. 335.
- Jegunow, L. M., Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat in den Böden der Limane 68. und des Schwarzen Meeres. Annalie géolog. et mineral. d. l. Russie, Bd. 2, 1897, S. 157. (Referat Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 5, 1909, S. 271.)
- 69. KÖNIGSBERGER, J. u. MÜLLER, W. J., Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten. Centralbl. f. Min., 1906, S. 339, 353.
- 70. Kohler, E., Adsorptionsprozesse als Faktoren der Lagerstättenbildung und Lithogenesis. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 11, 1903, S. 49.
- Krech, K., Beitrag zur Kenntnis der oolithischen Gesteine des Muschelkalkes bei Jena. Jahrb. d. kgl. preuß. geol. Landesanstalt, Bd. 25, 1909, S. 59.
- Krusch, P., Über primäre und sekundäre metasomatische Prozesse auf Erzlager-72. stätten. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 18, 1910, S. 165.
- LACHMANN, R., Über ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 16, 1908, S. 353.
- LANGERFELD, H., Beitrag zur Kenntnis der granitischen Gesteine der Zinnerzlagerstätten in Cornwall. N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 28, 1909, S. 1.
- LAZAREVIČ, M., Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen des Mineralreichs. 75. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 306.
- -, Über das Vorkommen von Guren am Rathausberg bei Böckstein in Salzburg. 76. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 17, 1909, S. 144.
- VAN DER LEEDEN, R., Über das Verhalten der Feldspatresttone und der Allophan-77. tone gegen Essigsäure. Centralbl. f. Min., 1910, S. 289.
- -, Über das Verhalten einiger durch Verwitterung entstandener Tonerde-Kieselsäure-Mineralien. Ebenda, 1911, S. 139, 173.
- LEITMEIER, H., Über Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 277.
- Liesegang, R. E., Einige Eigenschaften von Gallerten. Naturwissenschaftl. 80. Wochenschr., Bd. 11, 1896, S. 353-362.
- Über die Schichtungen bei Diffusionen. Ein Voruntersuchung. Leipzig 1907. 81.
- -, Schichtungen. Naturwissenschaftl. Wochenschr., N. F., Bd. 9, 1910, S. 641. 82.
- -, Die Entstehung der Achate. Centralbl. f. Min., 1910, S. 593. 83.
- Achat-Probleme. Ebenda, 1911, S. 497. 84.
- Ein Membrantrümmerachat. Ebenda, 1912, S. 65. 85.
- —, Die Lemniskatenform der Imatrasteine. Ebenda, 1912, S. 390.
  —, Die Entstehung der Lebacher Knollen. Ebenda, 1912, S. 420. 86.
- 87.
- LIESEGANG, R. E. u. RENK, S., Enhydrosbildung. Ebenda, 1912, S. 193. 88.
- LINCK, G., Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. N. Jahrb. f. Min., Beil.-89. Bd. 16, 1903, S. 495.
- LOTTI, B., Ostungarische und italienische Bauxite. Zeitschr. f. prakt. Geol., 90. Bd. 16, 1908, S. 501.
- 91. Lucas, R., Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Tone. Centralbl. f. Min., 1906, S. 33.

- 92. Marchetti, G., Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd. Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 19, 1899, S. 391.
- 93. Meigen, W., Laterit. Geol. Rundschau, Bd. 2, 1911, S. 197.
- 94. Mügge, O., Über einen Eisenkiesel von Suttrop bei Warnstein, Westfalen. Centralbl. f. Min., 1911, S. 193.
- 95. PAPPADA, N., Über die Koagulation und Gelatinierung der Kieselsäure. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 9, 1911, S. 164.
- 96. Über die Koagulation des Eisenhydroxyds. Ebenda, S. 233.
- 97. PAPPADÀ, N. u. SADOWSKI, C., Über die Gelatinierung der Kieselsäure. Ebenda, Bd. 6, 1910, S. 291.
- 98. PELET-JOLIVET, L., Die Beziehungen zwischen Färbung und Adsorption. Arch. sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 25, 1908, S. 430. (Referat Chem. Centralbl., Bd. 1908, II, S. 111. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 3, 1908, S. 242.
- 99. Potonié, H., Kaustobiolithe (Sammelreferat). Geol. Rundschau, Bd. 1, 1910, S. 327.
- 100. Quincke, G., Über Eisbildung und Gletscherkorn. Annalen der Physik, Bd. 18, 1905, S. 11.
- Redlich, K. A., Die Typen der Magnesitlagerstätten. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 17, 1909, S. 300.
- Reis, O., Über Stylolithen, Dutenmergel und Landschaftenkalk. Geognostische Jahreshefte, Bd. 15, 1902, S. 157.
- —, Beobachtungen über Schichtenfolge und Gesteinsausbildungen in der fränkischen Unteren und Mittleren Trias. I. Muschelkalk und Untere Lehmkohle. II. Teil. Geognost. Jahresh., Bd. 22, 1909, S. 58.
- 104. —, Referat über Kalkowsky: Über Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein. N. Jahrb. f. Min., Bd. 1908, II, S. 114.
- 105. Rösler, Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten. N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 15, 1902, S. 231.
- 106. —, Über Kaolinbildung, einige Worte zur neuesten Literatur. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 16, 1908, S. 251, 510.
- ROHLAND, P., Über die Koagulation der Kolloidstoffe. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 1, 1906/07, S. 77.
- Die Kolloidchemie der Zement- und Tonmaterialien. Ebenda, Bd. 4, 1909, S. 223.
- 109. —, Die Kolloidstoffe in den Tonen. Gedenboek an J. M. van Bemmelen, 1910, S. 26.
- 110. Ruff, O., Über das Eisenoxyd und seine Hydrate. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 34, 1901, S. 3417.
- Schade, H., Zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher konzentrisch geschichteter Steine organischen und anorganischen Ursprungs. Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 4, 1909, S. 175.
- 112. Siedentoff, H., Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. Verhandl. d. phys. Ges., Bd. 7, 1905, S. 268; Physikal. Zeitschr., 1905, S. 855.
- SJOLLEMA, B., Anwendung von Farbstoffen zur Bodenuntersuchung. Journ. f. Landwirtsch., 1905, S. 67.
- Schloesing, Th., Sur la constitution des argiles Kaolins. Compt. rend., 1874, S. 473.
- 115. Stremme, H., Über Fällungen der gemengten Gele von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit. Centralbl. f. Min., 1908, S. 622, 661.

- 116. Stremme, H., Über Feldspatresttone und Allophantone. Monatsber. d. deutsch. geol. Ges., 1910, S. 122.
- —, Allophan, Halloysit und Montmorillonit sind in der Tat nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel. Entgegnung an Herrn St. Thugutt. Centralbl. f. Min., 1911, S. 205.
- —, Über die Beziehungen einiger Kaolinlager zur Braunkohle. N. Jahrb. f. Min., Bd. 1909, II, S. 91.
- —, Über Kaolinbildung. (Erwiderung auf Rösler.) Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 16, 1908, S. 443.
- Zur Kenntnis der wasserhaltigen und wasserfreien Eisenoxydbildungen in den Sedimentgesteinen. Zeitschr. f. prakt. Geol., Bd. 18, 1910, S. 18.
- 121. Stremme, H., u. Aarnio, B., Die Bestimmung des Gehaltes anorganischer Kolloide in zersetzten Gesteinen und deren tonigen Umlagerungsprodukten. Zeitschr. f. prakt. Geol., 1911, S. 329.
- 122. THUGUTT, ST. J., Sind wirklich Allophan, Halloysit und Montmorillonit einfach nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel? Centralbl. f. Min., 1911, S. 97.
- 123. -, Über Allophanoide. Ebenda, 1912, S. 35.
  - TUHERMAK, G., Über das Verhalten von Hydraten und Hydrogelen an trockener Luft. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. 121, 1912, S. 743.
- 125. Walther, J., Das Gesetz der Wüstenbildung. Leipzig 1912.
- 126. Wölbling, H., Zur Bildung von Eisenglanz. Glückauf, 1910, Nr. 1, S. 1. (Referat Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide, Bd. 7, 1910, S. 315.)
- 127. ZAMBONINI, F., Beiträge zum Studium der Hydrosilikate. Atti R. Acad. delle sc. fis. e mat. di Napoli, Bd. 16, 1909, Nr. 1, S. 1. (Referat Zeitschr. f. Krystallographie, Bd. 39, S. 73.)

# I.

Die Erkenntnis der großen allgemeinen Bedeutung, welche den Kolloiden in der Mineralogie und in den mit diesen verwandten Wissenschaften zukommt, ist eine ganz junge. Ich erinnere mich noch lebhaft des Eindruckes, den ich bekam, als mein verstorbener Freund F. Cornu in einem kleinen Kreise vor nicht ganz 4 Jahren seine Ideen über diesen Gegenstand in der ihm eigenen impulsiven Art entwickelte. Cornu's Anregungen wirkten: nicht nur in der Mineralogie, sondern auch in der Geologie, Erzlagerstättenlehre und namentlich in der Bodenkunde finden wir Arbeiten, die sich direkt oder indirekt mit Kolloiden beschäftigen. Damit soll nicht gesagt sein, daß man vor dieser Zeit Kolloide im anorganischen Naturreiche nicht kannte; Cornu (32) selbst hat Breithaupt's Verdienste in dieser Hinsicht hervorgehoben; von anderen älteren Forschern sei nur

J. M. VAN BEMMELEN (8) hier genannt 1). Aber es fehlte eine Zusammenfassung der vorliegenden Einzelbeobachtungen und vor allem ein allgemeinerer namentlich auch genetischer Überblick.

Die Jugend unserer Wissenschaft wird es begreiflich erscheinen lassen, daß sich in einigen Arbeiten noch manches Unfertige vorfindet. Eine Schwierigkeit liegt in der Materie selbst. Die reine Kolloidchemie hat ihr Interesse vornehmlich den Solen zugewendet; in der Natur sind dieselben meist als Hydrosol, sicherlich weit verbreitet (Trübung der Flüsse, Grubenwässer, organische Sole), aber noch kaum untersucht. Näherliegender sind hier die Gele (Hydrogele). Diese bilden sich in der Natur 1. aus den Solen, und zwar entweder durch Elektrolytzusatz (beispielsweise Schwefelsäure und Sulfate der Grubenwässer), durch gegenseitige Ausflockung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide, durch die Tätigkeit von Organismen oder durch Temperaturänderung, 2. durch Zersetzung von Mineralen, speziell durch die atmosphärische Verwitterung (Einwirkung von O, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>).

# II.

Die Gele werden in reversible und irreversible eingeteilt, je nachdem der Vorgang der Änderung des Dispersitätsgrades, welche Koagulierung oder Peptisierung bedingt, umkehrbar ist oder nicht. Es ist klar, daß sich reversible Kolloide in festem Zustande, also als Gele, in der Natur kaum vorfinden; das überall vorhandene Wasser würde die Solbildung herbeiführen. Die irreversiblen Gele sind aber selten frisch und ziemlich unverändert ("Guren" Breithaupt's), meist sind sie "gealtert", ja gehen in kristallinische Modifikation über. Sie zeigen also die eigentlichen Kolloideigenschaften schlecht und in modifizierter Art.

Durch einen günstigen Umstand wurde doch ein reversibles anorganisches Kolloid bekannt, der Ilsemannit. Dieses Mineral wurde von H. Höfer (66) aus Bleiberg (Kreuther Revier) beschrieben; es bildet schwarzblaue bis schwarze, erdige oder kryptokristallinische Massen im Baryt (der vor dem Eindringen des Wassers schützte). Das Mineral ist in Wasser leicht löslich, es hinterbleibt ein Rückstand

<sup>1)</sup> Die Entdeckung bestimmter Kolloide im Mineralreiche kommt keineswegs Herrn Stremme zu, wie dieser behauptet (Verhandlungen der zweiten internationalen Agrogeologenkonferenz, 1911, S. 44); sie ist eine sehr alte. Seit Breithauft gilt z. B. Opal als ein Kolloid. (Vgl. Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie, 1905, S. 5, wo Opal und Magnesit als Kolloide angeführt werden.) An dieser Stelle sei auch richtiggestellt, daß Cornu's Interesse nicht erst durch Herrn Stremme's Arbeit auf die kolloidalen Minerale gelenkt wurde; Cornu kam durch den Ilsemannit auf dieses Thema, Weihnachten 1908 besprach er bereits kolloidchemische Fragen mit Görgen und mir und erst beim Studium der Literatur geriet er auf Stremme's Arbeit.

von Gyps, die Lösung selbst enthält Schwefelsäure. Beim Eindampfen bilden sich blaue, nicht kristallisierte Krusten. Höfer sprach den Gedanken aus, daß sich das Mineral durch Zersetzung des Wulfenites mittels Schwefelsäure gebildet habe. Neuerdings wurde nun Ilsemannit auch aus Freiberg bekannt und zwar bildet es sich dort nach Cornu (29) aus amorphem Molybdänglanz (Jordisit).

Die Lösung dieses Minerals erkannte Cornu als typisch kolloidal, was namentlich Dialysierversuche bewiesen 1). (Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Ilsemannites hatte W. Biltz (11) in kolloidaler Form als negatives Hydrosol erhalten, nach ihm A. Dumanski (46), während G. Marchetti (92) die entsprechende kristallisierte trikline Verbindung Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·5H<sub>2</sub>O darstellte. Dumanski wies auch nach, daß die kristallisierte Modifikation eine echte Lösung liefert, die aber durch Zusatz von Elektrolyten in eine kolloidale übergeht.)

#### HII.

Der Umstand, daß die kolloidalen Minerale gewöhnlich als gealterte Gele vorliegen oder gar kristallinisch geworden sind, macht spezielle Untersuchungs- und Bestimmungsmethoden notwendig. Für die kristallisierten Minerale, die sich aus Gelen gebildet haben, ist nach F. Cornu (24) häufig matter Glanz, radialfaserig-schalige oder oolithische Struktur, manchmal seifenartige oder erdige Beschaffenheit und, wenn es sich um freie Formen handelt, traubige, kugelige oder nierenförmige Oberfläche charakteristisch. Manche Gele kleben an der Zunge, viele haben namentlich beim Anhauchen charakteristische Gerüche, welch letztere auch aus der Umgebung adsorbiert werden können. Gealterte Gele zeigen nicht selten Spannungsdoppelbrechung (M. Lazarevich [75]). Für die Bestimmung der Minerale als Gele kommen nach H. Stremme und B. Aarnio (121) folgende Methoden in Betracht:

1. Messung der Adsorption von Farbstoffen nach H. E. Ashley (4). Kolloide absorbieren Farbstoffe (namentlich Teerfarbstoffe, nach Stremme am günstigsten Methylenblau) in großen Mengen und rasch, kristallisierte Substanzen wenig oder gar nicht.

Das bloße Anfärbungsvermögen von Mineralien (Methode von B. Sjollema [113]) ist nach Stremme kein sicheres Kriterium für Kolloide, es färbt sich z. B. auch deutlich kristallisierter Kaolin. Intensität und Raschheit der Anfärbung dürften aber auch hier zwischen Gelen und kristallisierten Mineralen verschieden sein, unter Umständen kann auch der Pleochroismus, den kristallisierte gefärbte Minerale häufig aufweisen (F. Cornu [18]), zur Trennung herangezogen werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Cornu's diesbezügliche Arbeit hierüber ist unvollendet geblieben, sie wird von mir ergänzt in Tschermak's Mineralogischen und petrographischen Mitteilungen erscheinen.

2. Hygroskopizitätsbestimmung nach Rodewald-Mitscherlich: 1) Die zu untersuchende Substanz wird im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, dann letzteres durch 10% Schwefelsäure ersetzt, aus welcher die getrocknete Substanz wieder Wasser aufnimmt; kristallisierte Substanzen nehmen wenig Wasser auf, Kolloide viel.

Die beiden Methoden von Ashley und Rodewald-Mitscherlich können zur (annähernd) quantitativen Bestimmung des Kolloidgehaltes

in einem Gemenge, etwa Ackererde, verwendet werden.

3. Aufnahme der Entwässerungs- und Wiederwässerungskurve nach J. M. VAN BEMMELEN (8). (Vgl. namentlich die Abhandlung "Die Absorption des Wassers in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure" und mehrere folgende Abhandlungen). Kolloide, welche Wasser "adsorbiert" enthalten, zeigen eine charakteristische Art der Entwässerung (kontinuierliche Kurve).

4. Auch die Suspensionsmethode von Th. Schloesing (114) dürfte

für manche Mineralgele verwendbar sein.

5. Nach F. Cornu (28) zeigen manche Mineralgele bei Behandlung mit bestimmten Reagenzien eine Quellung, mit anderen eine Schrumpfung, so daß auch dieses Kriterium zur Erkennung von Kolloiden benützt werden könnte.

ad 1. Über Anfärbung von Kolloiden und teilweise auch von Kristalloiden liegen mehrere Beobachtungen vor. Ein Teil derselben ist in der grundlegenden Arbeit von Fr. Hundeshagen (67) angeführt.<sup>2</sup>) Diejenigen Elemente, welche eine besondere Wahlverwandtschaft zu basischen Farbstoffen besitzen, werden basophil, solche, die sich mit sauren Farbstoffen färben, oxyphil und solche, welche beiderlei Farbstoffe binden können, als amphophil bezeichnet. Mit Hilfe der "Triacidgemische" kann man einem Stoffe gleichzeitig saure und basische Farbstoffe anbieten, etwa Fuchsin S und Methylenblau (ersteres sauer, letzteres basisch). Durch sukzessives Auswaschen mit schwach saurem und dann schwach alkalischem Agens kann man auch bei von Natur aus stark gefärbten Medien erkennen, welche Farbstoffe aufgenommen waren (Chromatolyse). Pseudofärbungen verschwinden rasch beim Auswaschen mit reinem Wasser; zu diesen gehören Färbungen, die bei Gegenwart von sehr geringen Mengen freier Säure oder Base auftreten, wobei die schwachen Affinitäten der chromatophilen Substanz zur energischen Bindung des Farbstoffes befähigt werden.

Bei diesen Färbungen spielt einerseits das chemische Verhalten des adsorbierenden Stoffes, andererseits seine relative Oberfläche eine Rolle, es ist daher verständlich, daß Kolloide sich stärker anfärben

1) Literatur hierüber bei P. Ehrenberg u. H. Pick (48).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Hier findet sich auch eine Zusammenstellung der älteren Literatur, aus der insbesondere die Arbeit von W. Suida anzuführen ist.

als gut kristallisierte Mineralien. Einzelne Beobachtungen werden später noch berücksichtigt werden. Weitere Angaben über färberisches Verhalten von Mineralien, namentlich von Mineralgelen, finden sich in den Arbeiten von A. BOUCHONNET (12), F. CORNU (33), E. DITTLER (37, 39), P. EHRENBERG (47), F. GRANDJEAU (59).

Eine spezielle Modifikation der Färbungsmethode verwendete K. Endell (49, 50) zur quantitativen Bestimmung der Kolloide in Tonen. Der mit Fuchsin gefärbte Dünnschliff wurde photographiert, die schwarzen (angefärbten) Partien der Photographie ausgeschnitten und gewogen. Endell sieht selbst eine Schwierigkeit darin, daß Kaolin (kristallisiert) sich auch anfärbt (das könnte bei Verwendung von Fuchsin S in Alkohol vermieden werden, da dann nach Hundeshagen der Farbstoff auf Kaolin nicht einwirkt). Stremme (121) verwirft diese Methode.

Die Methode von Ashley: Schütteln von 20 g Substanz mit 1 oder 3 g Brillantgrün oder Malachitgrün und 900 ccm Wasser 1 Sf. lang und nach 24 stündigem Stehen kolorimetrische Bestimmung des unabsorbierten Farbstoffes, wurde von Stremme und Endell geprüft; letzterer kommt zu dem Resultate, daß sie für quantitative Bestimmungen solange nicht recht brauchbar sei, als der störende Einfluß gewisser Elektrolyte nicht erforscht sei. Qualitative Absorptionsversuche mit Triacidgemischen wurden von E. Dittlee (39) ausgeführt.

Im Verlauf der Untersuchung über "Die Beziehungen zwischen der Färbung und der Adsorption" kontrollierte L. Pelet-Jolivet (98) die Freundlich'sche Formel  $\mathbf{x} = \beta \mathbf{c}^{\mathbf{e}}$  (x adsorbierte Menge pro g Adsorbens, c Konzentration nach der Adsorption,  $\beta$  und e Konstanten) für saure und basische Farbstoffe, auch für einige Minerale. Die kolorimetrische Bestimmungsmethode der Menge des adsorbierten Farbstoffes allein könne zu Irrtümern führen; der Verfasser verwendete daher auch volumetrische Bestimmungsmethoden durch andere Farbstoffe, z. B. Titrieren von Naphtholgelb mit Methylenblau.

- ad 2. Die Methode von Rodewald-Mitscherligh wurde von Stremme als brauchbar befunden, auch Ehrenberg und Pick, ferner Vageler<sup>1</sup>) sprachen sich für ihre Anwendung bei der Bestimmung der Kolloide im Boden aus.
- ad 3. Die Entwässerungskurven kolloidaler Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxyde wurden von J. M. van Bemmelen (8) verwendet, um alles Wasser dieser kolloidalen Produkte als adsorbiert zu erklären. Dieselbe Methode führte aber O. Ruff (110) und H.W. Fischer (52) bei den Eisenoxydhydraten zu teilweise entgegengesetzen Resultaten, ja letzterer fand auch am braunen Glaskopf die Entwässerungskurve eines Kolloides.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) In den Verhandlungen des zweiten internationalen Agrogeologenkongresses Stockholm 1911, S. 49.

Die Methode scheint daher zur Unterscheidung kolloidal-amorpher und kristallisierter Produkte nicht recht geeignet und bedarf einer genauen Nachprüfung.

# IV.

Ehe ich zu einer Beschreibung der einzelnen Mineralgele übergehe, möchte ich einige allgemein charakteristische Entstehungsarten kolloidaler Mineralgele und Mineralbildungen, die auf die Gegenwart von Gelen in der Natur zurückzuführen sind, kurz besprechen.

Durch die Untersuchungen von H. Bechhold (7) und namentlich R. E. Liesegang (80—85, 88) wurden Mineralbildungen aufgeklärt, die konzentrisch-schalige Textur zeigen; vor allem die Achate. Nach Liesegang waren die Blasenräume der Melaphyres mit Kieselsäurehydrogel erfüllt, in das zentripetal Eisensalz eindrang (oder seltener, die Gallerte selbst war eisensalzhaltig, es drang von außen ein Fällungsmittel ein, dem das Salz entgegenwanderte); das Fällungsreagens dürften meist Alkalisalze, auch Calciumsalze gewesen sein, im Normalfall Alkalisilikate, welche in der Gallerte enthalten waren. In letzterer entstanden nun in annähernd konzentrischen Kreisen rhythmisch sich wiederholende Ausfällungen aus übersättigten Lösungen, dazwischen bildeten sich Schichten, die eisenfrei waren. (Aufzehren des Eisensalzes in der Umgebung der ausgefällten Substanz, vgl. Ostwald W., Lehrbuch der allg. Chemie [2. Aufl.] 2 II, S. 778.)

Auch die Details bei der Achatbildung lassen sich auf diese Weise erklären, so der Wechsel von deutlich und undeutlich kristallisierten Schichten (Eisenverbindung ein Schutzkolloid gegen die Kristallisation). Wenn eine Schrumpfung eintritt, kann sich das geschichtete Kieselsäuregel teilweise ablösen und in dem entstandenen Hohlraum eine Rekurrenzbildung eintreten. Durch "Innenschrumpfung" im verfestigten Gele erklärt Liesegang (88) die Porosität der Chalcedonschichten. Variationen des Vorganges führen zur Bildung von Trümmer-Achaten (85), der Lebacher Knollen (86) (Fällung von Eisensulfat — aus Eisensulfid entstanden — und Carbonaten in Ton, im Zentrum der Ringe Fische, die bei ihrer Verwesung den Anstoß zur Eisensulfidbildung gaben), endlich der bereits im vorhergehenden Vortrage des Herrn R. Marc angeführten Imatrasteine (87).

Weitere Arbeiten in diesem Sinne stammen von H. Leitmeier (79) "Über Dendriten und Verwitterungsringe", wobei speziell in den Dendriten teils Oberflächenbildungen erkannt werden, also selbständige Mineralbildungen, teils durch Diffusion entstandene Zusammenvorkommen zweier oder mehrerer Mineralspezies (Eisenhydroxyde und Manganhydroxyde), die sonst auch selbständig vorkommen können.

Ferner gehört hierher die Arbeit von H. V. Graber (58), in der die Bildung von (limonitischen) Gewitterkugeln und Blitzröhren durch

Diffusion nach Art des Traube'schen Versuches erklärt wird, und von E. Geinitz (56) über die Bildung von Konkretionen; auch die Streifung in Feuersteinen dürfte nach den Ausführungen dieses Autors im Sinne Liesegang's zu deuten sein. — Als Analoga zu den Harnsteinen, deren Bildung H. Schade (111) erklärte, führte Schade selbst den Rogenstein und den Karlsbader Erbsenstein (Kolloidsubstanz Eisenoxydhydrat) an; zu letzterem Thema äußerte sich auch E. Dittler (37). Für die Bildung der Oolithen hatte man in früheren Zeiten vielfach Organismen verantwortlich gemacht; überdies gaben die Analysen oft einen Gehalt an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an. (So enthielten nach J. Walter [125] Oolithe von der Westküste der Halbinsel Sinai 94,66 % CaCO<sub>3</sub>, 3,26 % SiO<sub>2</sub> und 0.26 % organische Substanz; Limonitoolithe aus der schwäbischen Alp enthielten nach F. Gaub (55) etwa 8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, infolge von nur 3 % gebundener Kieselsäure als Hydrat zu deuten, ferner ca. 0,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

In seiner ersten größeren Arbeit über Oolithe aus der fränkischen Trias betont O. Reis (102) namentlich gegenüber Kalkowsky die gemeinsame anorganische Entstehung der Oolithe und Stromatolithe, des Landschaftskalkes und setzt sie in Parallele zu den verschiedenen Sinterbildungen in Karlsbad. Die Einschlüsse sedimentärer Teilchen, die nach dem Auflösen des Oolithkalkes alle Strukturdetails der Körner noch erkennen lassen, deuten nach ihm darauf hin, daß die Bildung der Oolithe sich während der Sedimentation in einer schlammigen Trübe, in einer kolloidalen Lösung vollzog. Es wird dabei auf die Leduc'schen Versuche hingewiesen. In einer späteren, groß angelegten Arbeit kommt Reis (103) in einem eigenen Kapitel "Zusammenstellung der Anzeichen von Ausscheidungen aus kolloidalen Lösungen und von Adsorptionen anderer Art" nochmals auf die Entstehung der Seesinterkalke und Oolithe unter dem Einfluß von Kolloiden zurück. Oolithe von Staffelberg ergaben bei einer Analyse:

Der Rückstand nach Essigsäurelösung:

0,09 MnO 0,55 CaO 0,16 MgO 4,72 H<sub>2</sub>O+org. V.

101,28 100,06

Neben Calcitoolithen soll es auch primäre Limonitoolithen geben. Kolloidbildungen im älteren Stadium der Diagenese im Trigonoduskalke und Oberen Muskelkalke sind die Septarien (Erhärtung von außen nach innen); charakteristisch für sie ist der Gehalt an adsorbierten Erzen, die dann in den Zersprengungsklüften ausgeschieden

wurden. Analoge Bildungen sind die Phosphorit führenden Geoden aus dem Lias Frankens, die unter Mitwirkung organischer Hydrosole entstanden. Auch der Glaukonit im Kalkstein gehört zu dem ur-

sprünglich kolloidalen Bildungen.

Die synthetischen Versuche von G. Linck (89) über Oolithbildung lassen sich ebenfalls in kolloidchemischem Sinne verwerten (das erste Reaktionsprodukt ist kolloidal), ebenso auch die Arbeiten von K. Krech (71) und H. Fischer (51). Bei Linck, ferner bei Rosbach (Beiträge zur Kenntnis oolithischer Gesteine, Jena-Meiningen 1884) und F. Zirkel (Lehrbuch der Petrographie, Bd. 1, 489) findet sich auch die ältere Literatur zusammengestellt vor.

Adsorptionserscheinungen wurden von E. Kohler (70) in sehr glücklicher Art für die Erkläruug mancher Erzlagerstätten herangezogen. Kohler erinnert an die Versuche von Bemmelen über positive und negative Adsorption durch Kolloide, ferner an die Beobachtung, daß beim Filtrieren einer Kupfersulfatlösung durch Koalin Kupfer adsorbiert wird und im Filtrat freie Schwefelsäure sich ananreichert, ebenso, wie auch Suspensionen von Kaolin aus einer Kupfersulfatlösung das Kupfer mitreißen (bei innigem Mischen löst die freie Säure wieder das adsorbierte Kupfer, nicht aber, wenn ammoniakalische Lösung verwendet wird). Aber nicht nur Metalle (Metallionen), sondern auch unzersetzte Salze werden von Tonen adsorbiert und zwar in verschiedenem Maße. Endlich fällen sich entgegengesetzt geladene Kolloide aus.

Aus der Beobachtung nun, daß der Cerussit im Freihunger Bleisandstein nur dort auftritt, wo Kaolin im Sandstein vorhanden ist, schließt Kohler, daß der Kaolin eindringende Bleisalz-haltige Wässer ihres Metallgehaltes beraubt hat. Analoges gilt für die Blei- und Kupfersandsteine von Mechernich, Münster-Eifel und St. Avold (toniges Zement bewirkt Erzanreicherung), von Serrenia de Cuenca, Senze de Itombe in Portugal und in Utah und Neu-Mexiko, sowie im schottischen New Red Sandstone. Auch die Zinnoberanreicherung in Idria ist an die Gegenwart von Tonen oder tonigen Zementen in den schiefrigen Sandsteinen gebunden. Die Mulmkohle von Stockheim hat ebenfalls Erze adsorbiert.

Für die deutschen Kupferschiefer nimmt Kohler eine Ausfällung des Kupfergehaltes (oder allgemein Metallgehaltes) verdünnter Salzlösungen durch fallende Trübe an, und zwar in ammoniakalischer Lösung (organische Substanzen, Fische).

Ferner soll das Weiterwachsen von Quarzkörnern aus den tonigen Triassandsteinen durch die Fällung von Kieselsäure durch feine Trübung, Kalksalze usw. eine Erklärung finden.

Hierher gehören endlich die Adsorptionen von Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle und des Magnesiums (letzteres wird stärker adsorbiert) durch Tone (Kalkowsky's Salzpelit), wobei wiederum teilweise Spaltung der Salze und Aufnahme der Basen zu konstatieren ist.

Daß Gelbildungen in der Natur nur an der Grenzfläche Atmosphäre-Lithosphäre daheim sind, wurde von Cornu (31) scharf betont; in wenn auch weniger reichem Maße finden sich Kolloide auch an der Grenzfläche Lithosphäre-Hydrosphäre.

Für die erstere Zone ist namentlich die Oberflächenverwitterung maßgebend, also die Einwirkung von Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxyd. Spezielle Anreicherung von Kolloiden findet man in der Oxydationszone der Erzlagerstätten, worauf wieder Cornu (22) zuerst hingewiesen hat. Salze und freie Säuren wirken hier intensiv zerstörend und wieder ausfällend. So ist das Vorkommen der Mineralgele nach Krusch (72) direkt ein Charakteristikum der Oxydationszone, nie der Zementationszone; nur Eisen- und Manganhydroxydgele können auch primärer Entstehung sein.

Die Bedeutung der Kolloidminerale für die verschiedenen Bodenarten soll — soweit es im Rahmen dieser Betrachtungen möglich ist — bei der Besprechung von Kaolin und Ton kurz dargelegt werden.

Allgemein ergibt sich als paragenetische Regel, daß Gele gerne mit Gelen anderer Art zusammen vorkommen.

Diese Beobachtungen bilden also eine Handhabe zur Auffindung und Erkennung kolloidaler Minerale. Im folgenden sollen nun einzelne Mineralgele, über die genauere Daten vorliegen, besprochen werden.

# V.

F. Cornu (24, 27) hat in einer Anzahl von vorläufigen Mitteilungen die gelartigen und gelverdächtigen Minerale zusammengestellt. Über einige derselben liegen bereits genauere Daten vor. Eine Einreihung gewisser Gelminerale in eine Systematik begegnet aber manchmal Schwierigkeiten; es ist folgendes in Betracht zu ziehen:

1. Gele adsorbieren andere Verbindungen und zwar solange, bis molare Mengen aufgenommen sind (Pseudostöchiolithe), die kristallisierten Verbindungen echter Stöchiolithe entsprechen (Cornu's Gesetz der Homoisochemite [vgl. Weimarn] und in diese übergehen können. 1) Ein Beispiel:

a) primäre Adsorptionsverbindung: 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O Stilpnosiderit <sup>2</sup>)

b) sekundäre ,  $2 \operatorname{Fe_2O_3} + \operatorname{P_2O_3} + \operatorname{aqu}$  (Delvauxit)

c) tertiäre "  $2 \operatorname{Fe}_2 O_3 + \operatorname{P}_2 O_5 + 2 \operatorname{SO}_3 + \operatorname{aqu}$  (Diadochit).

Stöchiolithe geben könne (vgl. v. Weimarn).

2) Ich möchte betonen, daß ich den Wassergehalt dieser Verbindung nicht als adsorbiert, sondern als stöchiometrisch-chemisch gebunden auffasse.

<sup>1)</sup> In Konsequenz ergibt sich, daß es unter den gealterten Gelen auch kolloide Stöchiolithe geben könne (vgl. v. Weimarn).

2. Einen anderen Typus bilden die Gelgemenge, entstanden durch Ausfällung gemengter Hydrosole durch einen gemeinsamen Elektrolyt; sie können natürlich in allen Verhältnissen gemengt vorkommen.

3. Ein dritter Typus bildet sich, wenn sich entgegengesetzt geladene Sole ausfällen; dabei werden wieder molare Verhältnisse be-

günstigt (PAPPADA 95-97).

Alle diese Umstände lassen daher eine Einreihung mancher kolloidaler Minerale in ein System als gezwungen erscheinen, wenn wir auch aus praktischen Gründen auf eine solche Systematik nicht verzichten können.

# VI.

# A. Elemente.

Nach F. Cornu (27) gehören hierher:

Gewisse Modifikationen des Kohlenstoffes (z. B. Anthrazit), kolloidaler Schwefel als Absatz von Schwefelthermen, wahrscheinlich auch kolloidales Gold und Silber in den Gilben und Bräunen der

Bergleute.

Daß aus Schwefelwasserstoff und Schwefelammon kolloidaler Schwefel durch Kieselsäure, vermutlich auch durch Ton, ausgeschieden wird, habe ich (63) gezeigt. Diese Verhältnisse erinnern an das Vorkommen von Schwefel, mit Ton innig gemischt, in Radoboj. Bezüglich der Bildung von Gold in den Quarzgängen haben E. Hatschek und A. L. Simon (60) die Vermutung ausgesprochen, daß das Gold hier (teilweise als Kolloid, teilweise in Kristallen) in Kieselsäuregallerten durch Reduktion seiner Salze ausgeschieden wurde; sie ahmten diese Verhältnisse künstlich nach; besonders die "Bänderstrukturen", auch das Zusammenvorkommen mit Graphit sprechen für diese Deutung (Reduktionsmittel der Goldsalzlösung Kohlenwasserstoffe), ferner das Zusammenvorkommen mit Pyrit (Löslichkeit von Gold in Ferrisalzlösungen) und die feine Verteilung im Quarz, endlich die Anreicherung von Goldklumpen im Ausgehenden.

Erwähnt möge noch werden, daß nach Benediks (10) Kolloide auch in Metallegierungen vorkommen (als "feste Sole") und zwar wird der Troostit als eine "kolloidale Lösung" von Zementit in Eisen (festes Zementit-Ferrosol) aufgefaßt. In Meteoriten käme dann ein

festes Taenit-Ferrosol in Betracht.

# B. Sulfide.

Unter den Sulfiden führt F. Cornu (27) als Kolloide an: Silberschwärze (Ag<sub>2</sub>S), die gelben pulvrigen Varietäten des Greenockites (CdS), amorphes schwarzes Quecksilbersulfid (HgS), erdiges Kupferindig, Arsentrisulfid (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) im Opal von Knittelfeld, rotes Antimonsulfid (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), der Metastibnit Becker's.

Nach R. Canaval (14) sollen sich die Sulfide der Kieslagerstätten, namentlich der Magnetkies, in kolloidaler Form in Kieselsäuregallerten ausgeschieden haben, die mit mineralischen Stoffen überladen waren und unter gleichbleibendem Drucke langsam erstarrten. Canaval sucht so den anormalen Schwefelgehalt des Magnetkieses zu erklären (kolloidale Sulfide enthalten einige Prozente H<sub>2</sub>S). Auch gewisse Erscheinungen im Aufbau der Kieslagerstätten (Linsenform, Schichtbiegungen, lokale Anreicherungen jüngerer Sulfide in den Enden der Linsen usw.) werden für diese Theorie verwendet (die abgeleiteten Gesetze der Altersfolge der Kieslagerstättenminerale würden natürlich auch für Bildungen aus einfachen Lösungen gelten). Ähnliche Anschauungen vertreten auch Hatschek und Simon bezüglich der Pyritbildung in Goldlagern (s. o. S. 46).

Daß in dem schwarzen Schlamme der Limane und ebenso in manchen schwarzen Tonen kolloidales Schwefeleisen vorhanden ist, war mehrfach schon behauptet worden (siehe darüber z. B. K. Andrée (1) und auch die Untersuchungen von L. M. Jegunow (68) konnten diese Ansicht eigentlich nicht entkräftigen. In neuester Zeit beschäftigte sich B. Doss (45) eingehend mit dieser Frage. In miocänen Tonen im Kreise Nowo-Usensk (Gouv. Samara) wurden neben Pyrit auch schwarzes Schwefeleisen und Übergänge beider in reichlicher Menge gefunden. Bei der Untersuchung der letzteren Substanz wurde zunächst konstatiert, daß dieselbe wasserfrei und homogen war; sie bildete matte Körner mit kugeliger oder traubiger, nierenförmiger Gestalt, manchmal mit schaligem Aufbau, opak, von schwarzer Farbe, unebenem, muscheligen Bruche, Bruchfläche matt bis schimmernd, an wenigen Stellen stahlgrau metallglänzend. Härte 2-3. Die Dichte des reinen Materiales war 4,2-4,3. Die chemische Zusammensetzung entsprach recht gut der Formel FeS.

Chemisch war die Substanz durch Löslichkeit in verdünnter Salzsäure (langsam in kalter, schnell in warmer) namentlich gegenüber Pyrit charakterisiert; dabei blieb bei den spezifisch leichteren Körnchen ein Kieselsäure-Tonerdeskelett zurück. Für diese Substanz, die sich bei genauer Untersuchung als kryptokristallinisch erwies, wurde der Name Melnikowit vorgeschlagen. Die physikalischen Eigenschaften, speziell auch die Rissigkeit sprechen aber dafür, daß ursprünglich ein Mineralgel vorlag; damit stimmt auch das lebhafte Absorptionsvermögen der Substanz für Farbstoffe. (Pyritpulver färbt sich nicht an.)

Bezüglich der Entstehung des Melnikowitgeles suchte der Verfasser nachzuweisen, daß dieses aus kolloidalem, wasserhaltigen Eisen(mono)sulfidgel entstanden sei; letzteres findet sich ja in zahl-

reichen Schlamm- und Tonvorkommen, seine Bildung wird durch Reduktion von Eisensulfat durch verwesende Organismen erklärt. In schwefelhaltigen Tonen (Schwefelbakterien) bildet sich durch — nach meiner Meinung — einfache Adsorption des Schwefels, wobei alle Stadien bis zum molaren Verhältnis FeS+S nachweisbar sind. Melnikowitgel. Ein Atom Schwefel kann aus letzterem leicht extrahiert werden (feste Lösung nach Doss); ebenso tritt durch Einwirkung heißen Wassers hydrolytische Spaltung in FeS und S ein.

Es liegt demnach hier ein Beispiel einer Dehydratationsreihe und Umwandlung eines kolloidalen Minerales in ein deutlich

kristallinisches vor:

Eisensulfidhydratgel (Hydrotroilit) → Melnikowitgel → Melnikowit → Pyrit. Wasserabspaltung kann durch das Altern allein, durch Druck, Temperaturerhöhung und wasserentziehende Salzlösungen bewirkt worden sein.

# C. Oxyde.

Hier zählt F. Cornu (24) als Gele auf:

Bauxit, Stilpnosiderit und andere Vertreter der Limonitgruppe, Manganhydroxyde (Psilomelan und Wad), Opal und seine Varietäten.

Namentlich durch die Untersuchungen von M. BAUER (5, 6) sind die Ansichten über die Natur des Laterites, jenes charakteristischen tropischen Verwitterungsproduktes der Silikate. geklärt worden. Laterit ist wesentlich Hydrargillit, gemengt mit Limonit und Quarz. Charakteristisch ist nach Bauer ein Gehalt an Titanoxyd in den Analysen; ferner kommt noch ein Aluminiumhydrosilikat vor; strittig ist nur, ob dasselbe kristallisiert (BAUER) oder amorph sei (BEMMELEN). Die Bildung der Laterite geht nach Meigen (93) 1) in den Tropen überall dort vonstatten, wo reichliches Regenwasser auf nicht durch Humus bedeckte Gesteine einwirkt; das (nicht saure) Wasser bewirkt hydrolytische Spaltung namentlich des Feldspates; er zerfällt in Tonerdehydrat einerseits. Alkalisilikat andererseits, das sich wieder in Alkalihydroxyd und freie Kieselsäure zerlegt. Zunächst liegen kolloidale Lösungen vor; während aber Kieselsäuresol durch geringe Mengen von Alkalien beständiger wird, flockt Tonerdehydroxyd und Eisenhydroxyd durch diese aus; ebenso wirkt Wärme.

Der — wenigstens ursprüngliche — Gelcharakter der Laterite ergibt sich daraus, daß viele Oolithstruktur aufweisen, ferner daß sich Übergänge zum Bauxit, einem sicheren Mineralgele, einstellen. Unter Bauxit, für den Oolithstruktur typisch ist, werden zum Teil kristallisierte Produkte (Hydrargillit, Diaspor neben wenig isotroper

<sup>1)</sup> In dieser Arbeit auch eine Literaturzusammenstellung.

Substanz), zum Teil aber akristallinische Produkte (H. Arsandaux (2), der Kliachit F. Cornu's) zusammengefaßt. Letztere enthalten noch adsorptiv gebunden TiO2, P2O5, V2O5, SO3, CaO, ferner ein Tonerdekieselsäuregel; immer ist Eisenhydroxyd beigemengt. Mit Hilfe der Anfärbemethode gelang es E. Dittler und C. Doelter (40), diese beiden Typen, sowie Toneisenstein, der mit Unrecht als Bauxit bestimmt war, zu trennen; Dünnschliffbeobachtungen gingen diesen Untersuchungen parallel. Die verschiedenen Gemengteile, die hier in Betracht kommen. reagieren nach Dittler folgendermaßen: "Bauxit" basophil, Hydrargillit und Diaspor färben sich nicht an, Ton reagiert basophil; in Alkohol reagiert er nicht, Bauxit dagegen pseudooxyphil. Quarz färbt sich nicht an, Kieselsäure nimmt basische Farbstoffe auf. Limonit ist basophil, weniger als Tonerdehydroxyd. Die kristallisierten Bauxite sind höchst wahrscheinlich aus kolloidalen entstanden, Bauxit wäre daher als ein irreversibles Tonerdehydratgel, gemengt mit Eisenhydratgel, aufzufassen. 1)

Die Bildung der Bauxite scheint an ähnliche Verhältnisse wie die der Laterite gebunden zu sein; einzelne Autoren wollen ihre Entstehung durch Einwirkung von Säuren (Schwefelsäure) auf Ton erklären (so R. Lachmann [73], B. Lotti [90]).

Eisenhydroxydgele wurden vielfach im Laboratorium dargestellt; man erhielt dabei im allgemeinen zwei verschiedene Arten, rotbraune und gelbe; J. M. von Bemmelen (8) sah aber beide als Kolloide des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das wechselnde Mengen Wasser adsorbiert enthält, an. Doch stellte bereits O. Ruff (110) fest, daß die gelbe Modifikation ein echtes Hydrat sei. Das rote Eisenhydroxyd dagegen sollte ein echtes Kolloid mit adsorbiertem Wasser sein; unter Druck wandelte es sich bei normaler Temperatur und bis 42,5° in das wirkliche Hydrat Limonit, 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O um, zwischen 42,5° und 62,5° in Goethit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, über dieser Temperatur in Hydrohämatit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ½ H<sub>2</sub>O; wo die obere Grenze gegen Hämatit liegt, wurde nicht konstatiert. Ruff meint, daß unter gewöhnlicher Temperatur Limonit sich aus dem roten Kolloid nur auf dem Umwege über wasserfreies Oxyd bilde. Unter normalem Druck und normaler Temperatur sei nur Limonit beständig, alle anderen Verbindungen seien unbeständig; Ruff leugnet daher die Möglichkeit, daß Limonit von selbst in Roteisenstein übergehe. Aus dem Kolloid könne letzteres unter ganz bestimmten günstigen Verhältnissen während der Dehydratisierung hervorgehen (wenn nicht vorher infolge einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit chemische Hydratation zustande kommt). Solche Verhältnisse zieht H. Wölbling (126) heran, um die Bildung von Roteisenerz aus Spateisenstein (wobei Wasser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bezüglich der Nomenklatur siehe Dittler u. Doelter (41, 42). Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

nicht ausgeschlossen werden kann) zu erklären (Hydratationsgeschwindigkeit des  $\mathrm{Fe_2O_3}$  ist bei normaler Temperatur und geringem Druck sehr klein).

H. Stremme (120) schließt aus dem Vorkommen von rotem Eisenoxyd in dem kaolinisierten Granit von Gieshübel, daß Salze und  $\mathrm{CO}_2$ ) den Wassergehalt dem Eisenhydroxydgele entzogen oder die Hydratation gehindert haben. Am Meeresboden sollen sich durch die wasserentziehenden Salze und den Druck der Wassersäule rote (Roteisen-)tone bilden. Das Vorkommen der Roterden in ariden Gebieten könnte durch bloße Austrocknung erklärt werden.

Noch einen Schritt weiter kommt man auf Grund der Arbeit von H. W. FISCHER (52): Kolloide sind chemisch wohl definierte Körper. deren Gesamtenergie außer von den Zustandsvariablen noch von einer additiven Größe K, die als Funktion der Zeit gelten kann, abhängig ist. Ein Gel mit großem K muß löslicher, also reaktionsfähiger als ein solches mit kleinem K sein. K=0 bedeutet einen gewöhnlichen, kristallisierten Körper. Nun lassen sich beim Eisenhydroxyd nach Fischer drei Reihen von Stoffen, jede mit einem Ka Körper als Stammsubstanz, erkennen. Für die Untersuchung werden absichtlich künstlich gealterte Gele (wiederholtes Erhitzen in Gegenwart von Säuren oder Basen) verwendet. Durch Hydrolyse einer Eisenchloridlösung erhält man zuerst das rotbraune Kolloid Bemmelen's. dann das gelbe Kolloid, das sich vor ersterem durch enorme Schwerlöslichkeit in Säuren auszeichnet (Wassergehalt mindestens 10%, in den jüngsten bis 50% und eine andere Wasserverlustkurve hat; bei weiterem Erhitzen wird ein roter bis schwarzer Niederschlag gewonnen (Wassergehalt unter 5%). Von Mineralen, also natürlichen Eisenoxyd-Wasser-Verbindungen kommen hierbei in Betracht: Xanthosiderit Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O (Existenz fraglich), Limonit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3/2 H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Goethit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, Hydrohämatit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ½ H<sub>3</sub>O, Hämatit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Auf Grund der Wasserverlustkurven behauptet nun Fischer eine Identität des Minerales Limonit mit dem gelben Kolloid, berücksichtigt dabei aber gar nicht, daß er teilweise kristallinische Verbindungen (braunen Glaskopf) untersucht hatte. Die Existenz des Hydrohämatites erscheint ihm nicht ganz sicher, das schwarze Kolloid soll mit dem Hämatit übereinstimmen. (Beim "Hämatit" werden wieder kristallisierte Minerale zum Vergleich herangezogen!)

Das rotbraune Kolloid hat die Tendenz, sich in rotes, wasserärmeres umzuwandeln, so daß der  $K_0$  Körper "ein Polymeres von Eisenglanz" wäre. Hier soll der Schluß aber nicht erlaubt sein, vielmehr behauptet Fischer, daß das rotbraune Kolloid zu Fe $_2O_3+^3/_2H_2O_3$ 

<sup>1)</sup> Faktoren, die Ruff bei seinen Untersuchungen nicht in Betracht gezogen hatte.

als  $K_0$  Körper gehöre (ein Kolloid als  $K_0$  Körper?) und diese unbeständige Verbindung in der Natur nicht vorkomme.

Eine Deutung der Versuche, die das tatsächliche Auftreten kristallisierter Eisenhydrate als Minerale berücksichtigt, muß natürlich ganz anders lauten: sie fällt bemerkenswerterweise ganz im Sinne von Cornu aus: es gibt kolloide Eisenhydrate, deren  $K_0$  Körper Limonit, vielleicht auch Goethit ist; es gibt eine Dehydratationsreihe von Limonit zum Roteisenerz.

Auch P. P. von Weimarn glaubt an die Möglichkeit von echten Hydraten, speziell auch beim Ferrihydroxyd, unter den Kolloiden; (man vergleiche diesbezüglich das Referat über die Arbeit von Baikow in der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Bd. 2 1907/08, S. 374).

In der Natur sind kolloidale Limonitbildungen weit verbreitet; hierher gehören namentlich das Raseneisenerz (Bemmelen (9)) und das Seeerz, für deren Entstehung teilweise Eisenbakterien wichtig sind, ferner die Limonitoolithe und -konkretionen, das limonitische Verwitterungsprodukt, speziell die Brauneisenerzanreicherungen im eisernen Hute vieler Erzlagerstätten. Einige spezielle Bildungsarten wurden schon im Kapitel III besprochen; dazu zählt auch das Eisenhydroxydgel, das Mügge (94) zusammen mit Roteisenerz im Eisenkiesel von Suttrop beobachtete. Speziell für die zuerst erwähnten Vorkommen ist nach Cornu (34) ein Gehalt an (adsorbierter) Phosphorund Vanadinsäure, ferner an organischen Säuren, nach Bemmelen auch an Schwefelsäure charakteristisch.

F. CORNU (35) schlägt für das kolloidale Brauneisenerz den Namen Stilpnosiderit vor; er behauptet auch die Existenz eines dem Goethit entsprechenden Geles (Ehrenwerthit), das z. B. die bekannten Pseudomorphosen nach Pyrit bildet; darüber sind aber noch Untersuchungen notwendig.

Die Pseudomorphosen roter Glaskopf nach braunem, Roteisenoolith nach Limonitoolith deuten auf das Vorhandensein einer Dehydratationsreihe hin; Cornu schreibt dieselbe folgendermaßen auf:

Stilpnosiderit -> Xanthosiderit (Übergangsglied) -> brauner Glas-

kopf → Hydrohämatit → roter Glaskopf.

Es soll aber auch eine Rückverwandlung, also eine Hydratationsreihe existieren:

Roter Glaskopf -> ockeriger Xanthosiderit -> Stilpnosiderit.

Unter den Manganhydroxyden weist F. Cornu (35) eine dem Stilpnosiderit analoge Psilomelanreihe nach:

Wad -> Leptonematit (Breithaupt's), Psilomelan -> Polianit oder

Pyrolusit.

Gerade die Gele dieser Reihe zeichnen sich durch starkes auswählendes Adsorptionsvermögen aus. In den Analysen werden an-

gegeben BaO, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, CoO, NiO, CuO, ZnO, TlO. (Eine Menge "Spezies" gehören hierher, der Lithiophorit, Lampadit, Pelokonit, Zinkmanganerz, Asbolan, Heubachit usw.) Breithaupt trennte bereits den Kaliumpsilomelan vom Bariumpsilomelan, letzterer soll für die Manganlagerstätten mit barytischer Gangart charakteristisch sein. Einzelne der Bestandteile, wie Li<sub>2</sub>O sind wohl sehr verdünnten Lösungen im Psilomelan adsorbiert und angereichert worden.

Seit langem gilt der Opal als Typus eines Mineralgeles; immer wieder wird erwähnt, daß man ihn künstlich beim Eintrocknen von Kieselsäuregallerten erhalte. Maßgebend für diese Auffassung als Gel ist außer der äußeren Beschaffenheit des Minerales und der Durchsetzung mit feinen Klüften ein Gehalt an SO<sub>3</sub>, der oft mehrere Prozente beträgt. Eine Bildung durch Einwirkung von schwefliger Säure wurde beim Schaumopal des Virunga-Vulkanes konstatiert (O. Hauser [62]). Ein Gehalt an NaCl, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, der sich in den Analysen findet, muß als adsorbiert gelten. Färbungen mit Eisenverbindungen dürften teilweise durch gegenseitige Ausfällung der entgegengesetzt geladenen Sole zu erklären sein.¹)

Die natürliche Umwandlungen von Kieselsäuregel in Chalcedon wurde bereits Seite 42 besprochen. Es liegt nach F. Cornu und H. Lettmeier (35) das auffälligste Beispiel einer Dehydratationsreihe vor:

Opal→Kascholong (Zwischenglied)→Chalcedon→Quarz.²) Andererseits wird von Cornu auch die Existenz einer Hydratationsreihe Quarz → Chalcedon → Kascholong aufgestellt. Für die Bildung des Opales kommen nach J. Königsberger und W. J. Müller (69) Temperaturen bis 200 ° in Betracht.

Färberisch verhalten sich sowohl Kieselsäure als auch Opal ausgesprochen basophil.

Daß G. Quincke (100) im Eise eine "flüssige Gallerte mit Schaumwänden aus flüssiger, ölartiger, wasserarmer Salzlösung sieht, die Schaumkammern mit zähflüssigem, doppelbrechenden, reinen oder salzarmen Wasser umschließen" und dadurch das Verhalten des natürlichen Eises, namentlich des Gletschereises erklären will, sei hier nur angedeutet. Anhänger dürfte diese Theorie kaum finden.

# D. Karbonate.

F. Cornu (29) bezeichnet die Zugehörigkeit des Hydrozinkites und des Baudisserites (angeblich MgCO<sub>3</sub>) zu den Gelen als fraglich. Von

2) Ähnliches behauptet S. Calderon (13).

<sup>1)</sup> Eisenhydroxyd hat positiv geladene Teilchen (Anfällung durch die Anionen), Kieselsäure negativ geladene (Fällung der Kationen) (Pappada 95—97).

K. A. Redlich (101) wurde die Kolloidnatur jenes Magnesites festgestellt, der sich im Serpentin (teilweise bei der Zersetzung des Olivines in Serpentin, teilweise bei der Weiterzersetzung des Serpentines in Gymnit und Opal) bildet. Ich beobachtete in Kraubath ganz weiche, aus Magnesit und Kieselsäure bestehende Massen, die sich kneten ließen, beim Liegen an der Luft aber rasch erhärteten. Auch oolithischer Magnesit (Giobertit Cornu's) findet sich in Kraubath, eingebettet in einer isotropen Masse (Opal?), ist aber bereits teilweise kristallinisch geworden. Dichter erdiger Magnesit quillt, nach Redlich, beim Behandeln mit Kupferoxydammoniak; künstlich dargestellt zeigt er Basophilie.

Über die Verteilung von kolloidalem und von deutlich kristallinischem Eisenkarbonat in Mooren hat J. von Bemmelen (9) einiges mitgeteilt. Das erstere dürfte nach Bemmelen aus Eisenoxyd (Limonit?) entstanden sein, das sich aus stagnierenden, eisenhaltigen Moorwässern abgesetzt hat. Charakteristisch ist, daß sich kristallisiertes Karbonat dort findet, wo reichlich Sandkörner auftreten, während bei Gegenwart reichlicher Pflanzenreste (Humuskolloide!) das amorphe Karbonat gefunden wurde. Man ist versucht, den Pflanzenresten die Rolle eines Schutzkolloides gegen Kristallisation zuzuschreiben; auch R. Canaval (14) spricht gelegentlich eine ähnliche Vermutung aus.

# E. Silikate.

Die große Anzahl der hierher gehörenden Minerale, von denen aber vielen keine selbständige Stellung zukommt, da sie Adsorptionsverbindungen oder Gelgemenge sind, erfordert eine Unterteilung:

1. Gruppe: Plombierit. Dieses noch gegenwärtig sich bildende Mineral scheint nach F. Cornu (24, 34) ein Gel zu sein (CaSiO<sub>3</sub>+xH<sub>2</sub>O) und würde die Kolloidform des Wollastonites darstellen.

2. Gruppe: Chrysokoll. Diesem Minerale wird die Formel CuSiO<sub>3</sub>+2H<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>CuSiO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O zugeschrieben. Es ist teils isotrop, teils bildet es Gemenge isotroper und kristallinischer Substanz, mit den typischen Eigenschaften gealterter Gele. Nach der zweiten angeführten Formel würde der Dioptas das entsprechende Kristalloid oder das kristallisierte Dehydratationsprodukt sein. E. DITTLER (38) fand, daß vom Chrysokoll sowohl saure als auch basische Farbstoffe (letztere stärker) adsorbiert werden.

Das Mineral findet sich als junges Verwitterungsprodukt auf

Kupfererzlagerstätten.

Chrysokolle enthalten oft CaO, MgO, ZnO, PbO, ferner CO<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> adsorbiert. Im Demidoffit ist ein beträchtlicher Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, im Pilarit an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konstatiert.

3. Eisensilikatgele, eine Gruppe, die noch sehr der Aufklärung bedarf. Es sind sowohl Ferrosilikate als auch Ferrisilikate bekannt, ferner Gemenge mit Mineralen der nächsten Gruppen. Sie sind teils unmittelbare Verwitterungsprodukte von Silikaten, teils Absätze aus Lösungen.

4. Aluminiumsilikatgele, die wichtigste Gruppe, da hierher die

Tone gehören. F. Cornu unterscheidet:

a) Produkte der normalen Verwitterung der Silikate,

B) Thermalbildungen,

2) Bildungen der Oxydationszone der Erzlagerstätten,

Das normale Verwitterungsprodukt der Feldspate ist nach F. Cornu (31) der Ton und Kaolin, das thermale Zersetzungsprodukt der Kaolinit. Letzterer bildet sich, soweit sichere Beobachtungsresultate vorliegen, durch Einwirkung postvulkanischer Dämpfe und Lösungen. welche F. B enthalten (H. Rösler (105, 106), H. Langerfeld (74), Typus Cornwall), CO2 haltiger Säuerlinge (C. GAGEL und H. STREMME 54, Typus Gieshübel), nach H. Stremme (116, 117) und K. Endell (49) auch bei der Zersetzung unter Mooren. 1) Diese Produkte sind zumeist mehr minder deutlich kristallinisch, ebenso nach H. Arnandaux (3) die tropischen Verwitterungsprodukte, die sich teilweise neben Laterit bilden und Übergänge bis zum Muscovit aufweisen. Dagegen gibt C. Gagel (53) ein nicht kristallinisches. Myelin ähnliches Zersetzungsprodukt eines Trachydolerites von Canical auf Madeira an, das sich durch Einwirkung eines postvulkanischen Agens (Säuerling?) gebildet habe. Das Silikat hat fast genau die Zusammensetzung des Kaolines. Es wird von Gagel als ein Gel angesprochen. (Ähnliches gilt auch von einem Zersetzungsprodukt des Basaltes von Kuckstein bei Oberkassel.) Daneben findet sich auf Madeira noch ein regionales Rotlehm-Zersetzungsprodukt, das ebenfalls gelartig ist und ebenso wie das obige ziemlich gut der Kaolinformel entspricht (etwa 2 Proz. zu wenig Kieselsäure).

Ob im Kaolinit, Kaolin und Ton alles deutlich kristallisiert ist oder ob nicht die Plastizität eine Anwesenheit von Kolloiden verrät, ist nicht entschieden. P. Rohland (107—109) spricht sich entschieden für letzteres aus, und zwar für einen Parallelismus zwischen dem Grade der Plastizität und dem Kolloidgehalte, auch die "Faulmethode" laufe auf eine Vermehrung der kolloidalen Substanz hinaus, sowie auch durch Zusatz von Kolloiden die Plastizität künstlich erhöht werden könne; ebenso tritt R. Lucas (91) für den erwähnten Zusammenhang ein. Dagegen macht H. Le Chatelier (16) geltend, daß die Plastizität des Tones auf

<sup>1)</sup> Mit diesen Zitaten ist natürlich keineswegs eine vollständige Literaturübersicht über die vielumstrittene Kaolinfrage beabsichtigt. Bei Endell ist eine gute Literaturübersicht hierüber.

den Aufbau desselben aus feinen, mikroskopisch sichtbaren, kristallinischen Lamellen zurückzuführen sei, es gelänge z.B., auch Glimmer und Glaukonit durch langes Reiben in plastische Massen überzuführen. Offenbar steht also die Plastizität wenigstens in einem Zusammenhange mit dem Dispersitätsgrade.

Die durch normale Verwitterung entstandenen Kaoline (aus Feldspat, Feldspatoiden, aber auch aus Biotit, Granat (K. Glinka [57] gebildet) und Tone sind nach Cornu kolloidal, während Stremme auch diese (also alle Feldspatresttone) als kristallinisch hinstellt. R. van der Leeden meint, das reine Silikat H<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> bilde sich überhaupt nur ausnahmsweise durch normale Verwitterung.

Das "Verwitterungssilikat" im Erdboden besteht ebenfalls wesentlich aus  $\mathrm{SiO}_2$  und  $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ ; es läßt sich nach J. M. van Bemmelen (8) in zwei Teile trennen, einen durch Salzsäure leicht zersetzbaren (Silikat A) und einen in Salzsäure unlösbaren (Silikat B, in Schwefelsäure löslich). Das Silikat B ist kaolinartig, die Analysen geben immer ein Verhältnis  $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3:\mathrm{SiO}_2=1:2$  (nach Stremme für den "Feldspatrestton" charakteristisch); V. J. Hissink (65) erklärt es für amorph. Das Silikat A, eine wechselnde Adsorptionsverbindung, die Bodenemulsoide darstellend, ist maßgebend für die Hygroskopizität und das Adsorptionsvermögen der Ackererde. Das Verhältnis  $\mathrm{SiO}_2:\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$  ist in ihm kleiner als  $^1/_2$ . An Stelle der etwas gewaltsamen Trennung beider Silikate durch Salzsäure schlägt Leeden eine solche durch Essigsäure vor.

Ein ähnlicher Komplex von Adsorptionsverbindungen a  $(SiO_2)$  b  $(Al_2O_3)$  c  $(Na_2O)$  d  $(K_2O)$ , wie er nach Bemmelen das Silikat A zusammensetzt, tritt nach H. Stremme (126) als Bildung aus wässerigen Lösungen auf (Allophantone).

Zur Erkenntnis des Gelcharakters dieser Produkte kam Stremme (114) durch seine Untersuchungen über Fällungen der gemengten Gele von Tonerde und Kieselsäure; bei den Versuchen, aus gemischten Lösungen von Kieselsäure und Tonerde Niederschläge zu erhalten, fielen Gele von durchaus wechselnder Zusammensetzung in bezug auf SiO2 und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus; aus neutralen Lösungen fiel stets die Gesamtmenge von SiO, und Al,O, aus, so daß man mit Hilfe der Neutralisation Niederschläge von jedem gewünschten Gehalt an Tonerde und Kieselsäure erhalten konnte. Aus sauren Lösungen erhaltene Gele waren reicher an SiO, als die aus neutralen Lösungen; unter Umständen bekam Stremme nur Trübungen oder die Flüssigkeiten blieben überhaupt klar. Auf Grund von Löslichkeitsversuchen zieht Stremme (115) die erhaltenen Produkte als Gelgemenge an und betont ihre Ähnlichkeit mit den Mineralen der Allophanreihe [schwankender Wassergehalt (bis über 50%, Schwinden und Rissigwerden; Härte und Dichte stimmen ferner annähernd überein, sie sind in verdünnten Säuren zumeist leicht löslich]. Bei den natürlich vorkommenden Produkten schwankt das Verhältnis  $\mathrm{Al_2O_3:SiO_2}$  ziemlich weit über und unter 1:2, es stellen sich Übergänge zum Bauxit einerseits, zum Opal andererseits ein.

Auch das Verhalten gegenüber Essigsäure spricht nach Leeden (77) für Stremme's Anschauung; im Auszug findet sich relativ mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als SiO<sub>2</sub> (während im Kaolin das Verhältnis 1:1 ist). Gerade diese "Silikate" (weit über 50 Spezies gehören hierher) enthalten eine Menge Stoffe, wie Kalk, Magnesia, Alkalien, Eisen, Phosphorsäure, Stickstoff usw. adsorbiert; sie sind ferner durch ein großes Austauschvermögen charakterisiert; der gesamte Kalkgehalt wird in Berührung mit Chlorammoniumlösung gegen Ammoniak eingetauscht.

Dieses Verhalten, das dem der Zeolithe analog ist, hatte R. Gans dazu geführt, in den "Bodenzeolithen" echte Verbindungen zu sehen. Unter Hinweis auf die Bemerkung von Bemmelen, daß die Adsorption oft ein Vorläufer einer chemischen Verbindung sei, betrachtet R. van der LEEDEN (78) die Zeolithe als "kristallisierte Adsorptionsverbindungen", die den Allophantonen entsprächen. Dieser Ausdruck ist zum mindesten unglücklich gewählt, wenn zugegeben wird, daß stöchiometrische Verhältnisse zwischen den einzelnen Bestandteilen der Zeolithe vorliegen und nur die Intensität der Bindung zwischen diesen eine geringere sei. Wenn aber Leeden bemerkt, das einzige Charakteristikum der Zeolithe sei die Kristallform und auf die Schwankungen des Kieselsäure- Tonerdegehaltes aufmerksam macht, so muß darauf hingewiesen werden, daß diese Schwankungen nur scheinbar so groß sind, weil eine Auswahl mineralogisch homogenen Materiales gerade bei den Zeolithanalysen so häufig fehlte; Analysen an reinem, unzersetztem Materiale liefern sehr wohl definierte, stöchiometrisch zusammengesetzte Produkte, die Mannigfaltigkeit ist auch beim Chabasit keine größere als beispielsweise beim Augit; überdies liegen ja teilweise isomorphe Mischungsreihen vor. Damit sollen enge Beziehungen zwischen "manchen Allophantonen" und Zeolithen nicht in Abrede gestellt werden; C. Doelter (43) erhielt bei höherer Temperatur Zeolithe aus Lösungen, die bei niedriger allophanartige Gele liefern; umgekehrt ist das Verwitterungsprodukt der Natrolithes vom Aussiger Marienberg nach Cornu und Schuster (36) ein Allophanton. Alles scheint mir aber darauf hinzudeuten, daß hier gealterte Gele unter Umständen Pseudostöchiolithe und Gelstöchiolithe bilden können, denen als gut kristallisierte Verbindungen eben die Zeolithe entsprechen. Es können auch andere Produkte als Zeolithe entstehen und dadurch erklärt sich, wie mir scheint, auch die teilweise Berechtigung der Einwände von St. J. Thugutt (120, 121); Stremme hat unter den Allophantonen auch Produkte der Verwitterung und Zersetzung vereinigt, deren Verhalten dem des Kaolines und Tones analog ist, die also

teilweise kristallisiert sind und stöchiometrische Verbindungen darstellen.

Über das Verhalten einiger Minerale dieser Gruppe Farbstoffen gegenüber berichtet E. Dittler (38) folgendes: Die kieselsäurereichen Minerale (z. B. Razumoffskin) färbten sich fast augenblicklich an, während der auffallend kieselsäurearme Schrötterit erst nach längerem Stehen die Färbung vollständig aufgenommen hatte. In der Mitte zwischen beiden standen Myelin, Dillnit, Orawitzit usw. Alle sind basophil.

Anhangsweise sollen hier noch kurz Silikate besprochen werden, die sowohl Aluminium als auch Eisen enthalten. Hierher gehören der Glaukonit und Seladonit, Produkte, die sich zum Teil durch Zersetzung von basischen Gesteinen bilden (der Seladonit und Delessit in den Mandeln von Basalten ist wohl vielfach eine Bildung der postvulkanischen Phase), zum Teil als Sedimente im Meere auftreten.

Im unterseeischen Glaukonit liegt sicher teilweise ein kolloidales Mineral vor. Glaukonit aus einem Grünsande wurde von W. A. Caspari (15) mit  $^{1}\!/_{2}$ n Salzsäure und  $10\,^{0}\!/_{0}$  Natronlauge behandelt; nach zweimaliger Einwirkung blieb ein Rückstand, der mit kochendem Wasser eine kolloide, hellgrüne Suspension lieferte; letztere konnte durch schwache Ansäuerung ausgefällt werden. Der Glaukonit wird von der Säure und den Alkalien kaum angegriffen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel KFeSi $_{2}$ O $_{6}$ ·  $H_{2}$ O, der Wassergehalt ändert sich aber je nach der Dampfspannung wie bei Kolloiden. Während der hier untersuchte Glaukonit nur Spannungsdoppelbrechung zeigte, war ein von L. W. Collet und G. W. Lee (17) untersuchter deutlich blättrig-kristallinisch. Diese Autoren erhielten das Mineral künstlich durch Einwirken von Kalisilikatlösung auf Schwefeleisen oder Eisensulfat.

5. Serpentingele, Mg- und MgAl-Silikate, auch FeMg-Silikate. Hierher gehörten nach F. Cornu: Gymnit mit seinen Unterarten, Saponit und Verwandte, Webskyit, Chlorophäit, die Minerale der Nontronitgruppe, endlich die Nickelsilikate der Garnieritgruppe.

Nach F. Zambonini (127) ist der Wassergehalt des Meerschaumes von der Dampftension in der Luft stark abhängig; die Entwässerungsgeschwindigkeit über Schwefelsäure ist nicht konstant, sondern nimmt schnell ab, Gleichgewicht stellt sich sehr langsam ein; die Geschwindigkeit der Wiederaufnahme des Wassers ist eine größere als die der Abgabe. Bei höherer Temperatur ist die Wasserabgabe kontinuierlich, an Stelle des Wassers können Dämpfe von Alkohol, Ammoniak usw. aufgenommen werden. Zambonini schließt daher, Meerschaum — wenigstens der untersuchte von Kleinasien — sei ein Kolloid, dem die Formel Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> · n H<sub>2</sub>O zukomme. Dasselbe Verhalten soli aber auch der

angeblich kristallinische Sepiolith von Paris zeigen. Es lägen demnach ähnliche Verhältnisse vor bei den Zeolithen, deren Wassergehalt durch Adsorption gebunden sein solle.¹) Beobachtungen ähnlicher Art, wie sie beim Meerschaum angeführt werden, lassen Zambonini erkennen, daß auch in den Deweyliten (Gymnit) Gele vorliegen. Ertrennt diese Gruppe in zwei: die echten Deweylite entsprechen der Formel Mg<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>10</sub>·5-6 H<sub>2</sub>O, der Pseudodeweylit hat die Formel Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·35 H<sub>2</sub>O. Beide sind nach Zambonini Adsorptionsverbindungen, ebensorder Nickelgymnit und ein Teil der Garnierite.

Die Mineralien dieser Gruppe sind nach E. Dittler (38) im allgemeinen Farbstoffen gegenüber mehr indifferent, nur der (sauer reagierende) Garnierit färbt sich stark an; er ist mehr basophil, während die übrigen untersuchten Minerale amphophil oder schwach oxyphil.

waren.

# Arsenate und Antimonate.

Hier nennt F. Cornu (24):

- 1. Pittizit (Arsenat und Sulfat des Eisens), in gallertartigem Zustande bekannt; ein Verwitterungsprodukt des Arsenkieses. SO<sub>3</sub> ist vielleicht nur adsorbiert. M. Lazarevic führt das Mineral als "Gure" am Rathausberg an.
  - 2. Ganomatit (Gänsekötigerz).
  - 3. Lavendulan (Ni- und Co-haltiges Arsenat des Kupfers.)
  - 4. Bleiniere (Bindheimit), ein Bleiantimonat.
  - 5. Trombolith, ein Kupferantimonat.
  - 6. Wahrscheinlich teilweise der sogenannte Antimonocker.

Genauere Untersuchungen über einzelne dieser Mineralien sind mir nicht bekannt.

# G. Phosphate.

Wasserhaltige Gele sind hier weit verbreitet. Die Cornu'sche Liste (29) zählt folgende auf:

<sup>1)</sup> G. TSCHERMAK hatte bereits vor Jahren diese Eigenschaft der Zeolithe auf das Verhalten der den Zeolith bildenden Kieselsäure (Zeolithe sind saure Salze der Kieselsäuren, zeigen daher teilweise die Eigenschaften der letzteren, siehe Lehrbuch der Mineralogie, 1905) zurückgeführt; nach ihm ist aber in beiden das Wasser teilweise als echtes Hydratwasser vorhanden; in einer neuen Arbeit wurden von demselben Autor (122) die experimentellen Beweise hierfür geliefert. Ich selbst (64) kam auf Grund paragenetischer Beobachtung an Zeolithen zu einem ähnlichen Schlusse; es wäre ja sonst auch unverständlich, wodurch beispielsweise die so charakteristischen Unterschiede von Desmin und Heulandit bedingt sind.

- 1. Delvauxit (aus H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestehend).
- 2. Diadochit (Delvauxit + SO<sub>3</sub>); zu beiden gibt es aber Kristalloidformen, den Kraurit und den kristallinischen Diadochit.
- F. Cornu (34) sieht hier eine Reihe, die durch Übergangsglieder verbunden ist:

primär  $2\mathrm{Fe_2O_3} + 3\mathrm{H_2O}$  (Stilpnosiderit), sekundär (nach Cornu Adsorptionsverbindung)  $2\mathrm{Fe_2O_3} + \mathrm{P_2O_5} + \mathrm{aqu}$  (Delvauxit) tertiär (nach Cornu Adsorptionsverbindung)  $2\mathrm{Fe_2O_3} + \mathrm{P_2O_5} + 2\mathrm{SO_3} + \mathrm{aqu}$  (Diadochit).

Eine Vorstufe zum Delvauxit beobachtete E. DITTLER (39) in einer Sideritgrube bei Payerbach. Die Substanz war ein typisches Kolloid, aus den Grubenwässern gebildet, mit myelinähnlichen Oberflächenformen, quoll mit Schwefelsäure und nahm begierig Farbstoffe auf.

- 3. Helmhackers Variscit von Leoben (Aluminiumphosphat). Auch hier existiert eine entsprechende Kristalloidverbindung.
  - 4. Evansit  $3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 + 18H_2O$ .
- 5. Fischerit von Roman Gladna, Ungarn (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 8H<sub>2</sub>O). Fischerit vom Ural ist kristallisiert.
- 6. Vielleicht Bleigummi (Al- und Pb-Phosphat). Manche möglicherweise hierher gehörende Aluminiumphosphate, wie Türkis, Coeruleolaktin usw. enthalten CuO adsorbiert. Auch in Mooren findet sich nach J. M. van Bemmelen (9) neben dem Vivianit ein kolloidales Ferrisphosphat (mit Pflanzenresten!). Über das färberische Verhalten einiger dieser Phosphate berichtete E. Dittler (38); alle verhalten sich basophil, allerdings in verschiedenem Grade. Von der Adsorptionsreihe Stilpnosiderit Delvauxit Diadochit hatte das tertiäre Glied das geringste Adsorptionsvermögen.

#### H. Uranate.

Die Kolloidnatur des Urangummierzes ist noch fraglich.

# J. Sulfate.

Glockerit, früher als basisches Eisensulfat angesehen, ist nach F. Cornu (24) "kolloidales Eisenhydroxyd, das Schwefelsäure adsorptionsartig gebunden enthält". Pissophan als Gure wird von Lažarevic aus dem Bergwerke am Rathausberg bei Gastein beschrieben.

# K. Haloide.

In dieser Gruppe gehört nach F. Cornu (27) das "Buttermilchsilber", das Hydrogel des Silberchlorides, eine ganz in Vergessenheit geratene Substanz. H. Klaproth hatte es 1795 von Andreasberg beschrieben. Es bestand "aus einer ausgetrockneten Erde von äußerlich schieferblauer und im frischen Bruche bräunlich weißer Farbe".

# L. Organische Gele.

In den Torfwässern finden sich sicher organische Sole. Die "Humussäuren" selbst haben wenigstens teilweise Kolloidcharakter. (Ob wirkliche Säuren vorliegen oder nicht, kommt hier nicht in Frage.) Ein typisches Gel ist nach F. Cornu (24) der Dopplerit der Torfmoore. Ebenso finden sich auch in der Ackererde Humuskolloide. Auch das Saprokoll Potonies (99), das als festgallertig bezeichnet wird, gehört wohl hierher.

# Färbemittel der Minerale.

Die Stoffe, welche als dilute Färbemittel in Mineralen auftreten, sind teilweise in kolloidaler Form in dem betreffenden Medium verteilt. Diese Erkenntnis erhielt namentlich durch die Studien von H. Siedentopf (121) eine Stütze, wenn auch die chemische Zusammensetzung der Färbemittel vielfach noch strittig ist. Siedentopf sah als Färbemittel des blauen Steinsalzes kolloidales Natrium, für blauen Fluorit kolloidales Calcium an. Die Einwände, die gegen diese Auffassung speziell bezüglich des blauen Steinsalzes gemacht wurden, scheinen mir diese Theorie noch nicht absolut widerlegt zu haben. Auch für die Farbe des Alexandrites wird kolloidales Chromoxyd herangezogen (O. Hauser [61]). Eine Zusammenstellung zahlreicher auf die Mineralfärbungen bezüglicher Versuche enthält das Buch von C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910. (Siehe auch 44.)

# VII.

Im Anschluß an die eben referierten Arbeiten über einzelne Minerale sollen schließlich noch die Beziehungen der Kolloidmineralogie zu einigen verwandten Wissenschaften kurz besprochen werden.

Im Kapitel III wurden bereits einige die Geologie und speziell auch Erzlagerstättenlehre interessierende Fragen berührt. Es sei hier nochmals hervorgehoben, daß die Mineralgele Produkte der normalen Verwitterung sind; sie bilden sich relativ rasch und reichern sich an der Erdoberfläche an (Einfluß der Atmosphärilien, bzw. auch der "Humussäuren"). Von der Oberflächenverwitterung trennt F. Cornu (31) scharf die "säkulare Verwitterung". Das atmosphärische Wasser verliert in der obersten Schichte (bei der Bildung meist kolloidaler Produkte) seinen Gehalt an Kohlendioxyd und Sauerstoff; dringt nun das Wasser in den Kapillaren der Gesteine tiefer ein, so zersetzt es weiter die Gesteinsgemengteile und bildet neue Mineralien. Dieser Prozeß vollzieht sich aber im Verlaufe sehr langer Zeit und verläuft, teilweise auch unter dem wesentlichen Einfluß von Druck- und namentlich Wärmeerhöhung, ganz anders: Es bilden sich gut kristallisierte Verbindungen: Entstehung der kristallinen Schiefer, Zementationszone der Erzlagerstätten.

Es erscheint daher ganz unrichtig, wenn R. Canaval (14) daran geht, im Anschluß an seine Deutung der Entstehung von Kieslagerstätten aus Kieselsäuregallerten auch für alpine "Hornblendeschiefer", mit einem "Aufbau aus parallelen, an Amphibol reichen und armen Lagen und einer oft höchst auffälligen Anreicherung von Pyritkristallen in geraden Linien und ungefähr gleichen Abständen voneinander" eine Bildung in Gallerten analog den Liesegang'schen Schichtungen anzunehmen; dabei soll der Druck auf die Gallerte die Schieferstruktur, also die Orientierung der in dem Kieselsäuregele entstandenen Kristalle bewirkt haben.

Sehr beachtenswerte Ansichten entwickelte F. Cornu (31) über die Abhängigkeit der Kolloidbildung in qualitativer und quantitativer Hinsicht vom Klima. 1) Von Einfluß ist dabei zunächst die Temperatur: Höhere Jahrestemperatur wird im allgemeinen reichere Gelbildung zur Folge haben (stärkere Verwitterung, Koagulation durch Wärme); in den Tropen ist sie ununterbrochen und lebhaft, in der gemäßigten Zone wesentlich auf die Sommerszeit beschränkt, in den kalten Zonen fehlt sie, starke Temperaturschwankungen begünstigen die Gelbildung (Zersprengen der Gesteine, Oberflächenvermehrung, Ausfallen von Hydrosolen beim Gefrieren). Speziell Länder mit kontinentalem Klima und Wüstengebiete kommen hier in Betracht.

Ein zweites Moment ist die Feuchtigkeit (Nähe des Meeres, feuchte Winde); sie wirkt Verwitterungs-fördernd, sowohl direkt als auch indirekt dadurch, daß beim Transport der Minerale und Gesteine durch das Wasser eine Zermalmung vor sich geht. Als drittes Moment kommt

<sup>1)</sup> Einen Teil dieser Ideen entnahm ich einigen Notizen, die ich in unvollendetem Zustande im Nachlasse Cornu's vorfand.

noch die Vegetation hinzu. Diese Faktoren wirken nicht nur in quantitativem Sinne, sie sind teilweise auch maßgebend für die Beschaffenheit der Mineralgele. Cornu nennt hier als Beispiel die Feldspatverwitterung, die in unserem Klima zur Bildung von Tonerdekieselsäuregelen, in den Tropen zur Lateritbildung führt. In den Erzlagerstätten der Anden bilden sich reichere und andere Gele wie in analogen mitteleuropäischen. Cornu spricht auch den Gedanken aus, daß beim Aufsteigen in größere Höhen andere Gele (und im allgemeinen in geringerer Menge) auftreten. Derart ließe sich in Zukunft eine "Gelgeographie" feststellen, die von den Pflanzen- und Tiergeographen wohl berücksichtigt werden müßte. Ansätze zu einer solchen Disziplin zeigen sich in manchen agrogeologischen Arbeiten über die Verteilung verschiedener Bodenarten; eine genaue Ausarbeitung bleibt aber noch der Zukunft vorbehalten.

# 2. Instrumentenkunde.

# Fortschritte auf dem Gebiete der Instrumentenkunde.

Von

## E. A. Wülfing, Heidelberg.

Die Instrumente, die den Mineralogen und Petrographen besonders interessieren, sind in den größeren Hand- oder Lehrbüchern von P. GROTH, TH. LIEBISCH und ROSENBUSCH-WÜLFING wohl am vollständigsten zusammengestellt. Auch enthält das Werk von C. Leiss über die optischen Instrumente der Firma R. Fuess Beschreibungen, die sich größtenteils auf das Instrumentarium der Mineralogen und Petrographen beziehen. Um daher einen gewissen Rahmen für mein Referat zu gewinnen, glaube ich die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf diejenigen Instrumente lenken zu dürfen, die in den eben genannten Werken noch keine Aufnahme gefunden haben, also entweder erst etwa im letzten Jahrzehnt entstanden sind oder doch in ihrer Bedeutung erst richtig erkannt wurden. Auf Vollständigkeit der Darstellung wird wegen des zur Verfügung stehenden beschränkten Raumes verzichtet werden müssen. Die inländischen Erzeugnisse sind hier besonders berücksichtigt, was ja um so eher geschehen konnte, als die unsern Zwecken dienenden Instrumente, wenn auch nicht alle in Deutschland erfunden, so doch hier mindestens ebensogut wie im Ausland hergestellt werden. Firmen, die in diesem Referat selten oder gar nicht erwähnt sind, mögen gleichwohl gute und moderne Instrumente anfertigen; in dieser Übersicht mußten naturgemäß die prinzipiell neuen Konstruktionen in den Vordergrund treten.

Man kann auch auf diesem der Forschung und dem Unterricht dienenden Gebiet eine lebhafte Entwicklung wahrnehmen, die sich um so deutlicher bemerkbar macht, je mehr sich Mineralogie und Petrographie in der Richtung der exakten Wissenschaften ausgebildet haben und das rein beschreibende Element weniger hervortreten lassen. Mit der exakten Forschung ist notwendig die quantitative Untersuchung und damit die reichere Ausgestaltung des Instrumentariums verbunden. — Wenn manchmal über die gar oft sich wiederholenden Neukonstruktionen, beispielsweise der Mikroskope, Klage geführt wird, so mag dies berechtigt sein, wenn Unberufene, mögen es Gelehrte oder Techniker sein, nur der Neuerungssucht wegen Änderungen vornehmen, die sie entweder nicht mit den nötigen mechanischen Kenntnissen oder nicht mit dem wünschenswerten wissenschaftlichen Verständnis durchführen. Nicht selten vernimmt man hier nur ein Stammeln, wo eine klare Sprache gesprochen werden könnte. Alle anderen mehr oder weniger ideenreichen Neukonstruktionen werden immer dankbar zu begrüßen sein.

#### Literaturverzeichnis.

 Abbe, E., Über einen Spektralapparat am Mikroskop. Jenaische Zeitschr. für Med. u. Nat., Bd. V, 1870, S. 459—470. Gesammelte Abhandlungen, Jena 1904, Bd. I, S. 5.

2. —, Über die Bedingung des Aplanatismus der Linsensysteme. Sitz.-Ber. Jenaische Ges. f. Med. u. Nat., 1879, S. 129—142, 28. Nov. 1879. Gesammelte Ab-

handlungen, Jena 1904, Bd. I, S. 213-226.

3. —, Über die Verwendung des Fluorits für optische Zwecke. Z. f. Instr., Bd. 10, 1890, S. 1—6. Gesammelte Abhandlungen, Jena 1904, Bd. I, S. 478—486.

- 4. Arons, L., Über einen Quecksilberlichtbogen. Ann. d. Phys., Bd. 47, 1892, S. 767 bis 771.
- Öber den Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden, Amalgamen und Legierungen. Ann. d. Phys., Bd. 58, 1896, S. 73-95.
- Eine Amalgamlampe mit reichem Linienspektrum. Ann. d. Phys., Bd. 23, 1907, S. 176—178.
- 7. Ein Chromoskop. Ann. d. Phys., Bd. 33, 1910, S. 799—832.
- Das Arbeiten mit dem Farbenweiser (Chromoskop). Ann. d. Phys., Bd. 39, 1912, S. 545-568.
- Arschinow, W., Über die Verwendung einer Glashalbkugel zu quantitativen optischen Untersuchungen am Polarisationsmikroskope. Z. X., Bd. 48, 1911, S. 225—229.
- 10. Beckmann, E., Über Spektrallampen. Ref. Z. f. Instr., Bd. 23, 1903, S. 188-194.
- Benedicks, C., Eine bisher übersehene Grundbedingung für die Erhaltung scharfer metallographischer Mikrophotographien bei starken Vergrößerungen. Metallurgie, Bd. 6, 1909, S. 320—323.
- Berek, M., Die Bestimmung von Auslöschungsrichtungen doppeltbrechender inaktiver Kristallplatten mit Hilfe von Halbschattenvorrichtungen im einfarbigen Licht. N. J., B. Bd. 33, 1912, S. 583-661, besonders 617-622.
- Berg, G., Das Durchsuchen von Dünnschliffen. Der Geologe, No. 5, 1911, S. 71—73.
   Berger, Max, Ein neuer Mikroskop-Oberbau. Z. f. Instr., Bd. 18, 1898, S. 129—133.
- Biernacki, V., Über einen Halbschattenanalysator. Ann. d. Phys., Bd. 17, 1905, S. 180—184. Ref. N. J., 1907, I, S. 188.

- BOEKE, H. E., Vorrichtung für mikroskopische Beobachtungen bei tiefen Temperaturen. Z. f. Instr., Bd. 29, 1909, S. 72—74.
- 17. —, Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats. N. J., 1912, I, S. 91—121.
- 18. Bowman, H. L., An attachment to the goniometer for use in the measurement of crystals with complex faces. Min. Mag., Vol. 15, 1908, p. 177—179.
- Brace, D. D., Ein elliptischer Halbschattenpolarisator und Kompensator. Phys. Rew., Bd. 18, 1904, S. 70. Ref. Z. f. Instr., Bd. 26, 1906, S. 94—96.
- Chevallier, A. et Vérain, L., Sur le triage des minéraux par l'électro-aimant.
   C. R., Vol. 146, 1908, p. 487—489.
- 21. —, Emploi de l'électro-aimant dans l'analyse microminéralogique des fonds sousmarins. Bull. Inst. océanographique, Monaco, No. 255, 1913.
- CLERICI, E., Apparecchio semplificato per la separazione meccanica dei minerali. Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 5a, Vol. 13, 1904, p. 637—639. Ref. N. J., 1907, I, S. 227.
- 23. —, Apparecchio per la separazione meccanica dei minerali. Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 5a, Vol. 15, 1905, p. 585—586.
- 24. —, Preparazione di liquidi per la separazione dei minerali. Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 5, Vol. 16, 1907, p. 187—195. Ref. N. J., 1908, II, S. 2.
- 25. Скоок, Т., Über den Gebrauch des Elektromagneten in der Petrographie. Science Progress, Bd. 2, 1907, S. 30—50. Ref. Z. X., Bd. 48, 1911, S. 678—679.
- Progress, Bd. 2, 1907, S. 30—50. Ref. Z. X., Bd. 48, 1911, S. 678—679.

  26. —, The use of the electromagnet in petrography. Science Progress, No. 5, July 1907.
- 27. —, A simple form of permanent magnet suitable for the separation of weakly magnetic minerals. Geol. Mag., Dec. 1908, p. 560—561.
- 28. —, The electrostatic separation of minerals. Min. Mag., Vol. 15, 1909, S. 260—264.
- 29. —, Further remarks on the electrostatic separation of minerals. Min. Mag., Vol. 16, 1911, p. 109—111.
- 30. DAY, A. L., ALLEN, E. T. and Iddings, J. P., The isomorphism and thermal properties of the felspars. Carnegie Inst. Publ. 31, 1905. Ref. N. J., 1906, I, S. 333—339.
- DAY, A. L. and CLEMENT, J. K., Some new measurements with the gas thermometer. Amer. Journ., Vol. 26, 1908, p. 405—463.
- 32. Day, A. L. and Sosman, R. B., The nitrogen thermometer from zinc to palladium. Amer. Journ., Vol. 29, 1910, p. 93—161.
- 33. —, Die Schmelzpunkte der Mineralien im Lichte neuerer Untersuchungen über das Gasthermometer. Z. f. anorg. Chem., Bd. 72, 1911, S. 1—10.
- 34. DAY, A. L. und WRIGHT, F. E., Heizmikroskope. Zentralbl. 1910, S. 423-425.
- 35. DITTRICH, M. und EITEL, W., Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen durch direktes Erhitzen in Röhren aus geschmolzenem Bergkristall. Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. Math. nat. Kl., 1912, 2. Abh.
- 36. —, Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöcz'schen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten. Z. f. anorg. Chem., Bd. 75, 1912, S. 373—381.
- 37. —, Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen. Z. f. anorg. Chem., Bd. 77, 1912, S. 365—374.
- .38. DOELTER, C., Adaptierung des Kristallisationsmikroskopes zum Studium der Silikatschmelzen. Anz. d. k. Akad. d. Wiss., Wien 1903, 17. Dez. Ref. Z. X., Bd. 41, 1906, S. 672.
- 39. —, Die Silikatschmelzen. S. W. A., Bd. 113, 1904, S. 495—498. Ref. N. J., 1906, II, S. 4.
- 40. —, Heizmikroskop mit elektrischer Heizung. Zentralbl. 1909, S. 567—571. Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

- 41. DOELTER, C., Handbuch der Mineralchemie. Dresden u. Leipzig 1912, Bd. I, S. 649.
- 42. Dreibrodt, O., Trennungsapparat nach Prof. Dr. O. Luedecke †. Zentralbl. 1911, S. 425-426.
- 43. DU Bois, H., Geradsichtiger lichtstarker Monochromator. Z. f. Instr., Bd. 31, 1911, S. 1--6.
- Edinger, L., Ein neuer Apparat zum Zeichnen und Projizieren. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 24, 1907, S. 26—34.
- 45. -, Das Zeigerdoppelokular. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 27, 1910, S. 336-338.
- Emich, F., Über mikrochemische Gewichtsanalyse. Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte zu Salzburg 1909. Leipzig 1910, Bd. II, 1, S. 72.
- 47. —, Über die Mikrochemie mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von H. Behrens. Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. 43, 1910, S. 10—45. Ref. N. J., 1911, I, S. 337.
- Evans, J. W., On some new forms of quartz-wedge and their uses. Min. Mag., Vol. 14, 1905, p. 87—92. Ref. N. J., 1906, II, S. 32.
- v. Fedorow, E., Beiträge zur zonalen Kristallographie. Abschnitt B. Universalgoniometer mit mehr als zwei Drehachsen, S. 478-483. Z. X., Bd. 32, 1900, S. 446-492. Ref. N. J., 1901, II, S. 2.
- Fuess, R., Spezialkatalog über Schneide- und Schleifapparate und deren Hilfsutensilien, Kristallpräparate und Dünnschliffe, Prismen für Spektroskopie. No. 26, 1897.
- 51. -, Spektrometer, Spektralapparate, Spektrographen, Refraktometer. No. 113, 1908.

52. —, Ergänzungsliste No. 128.

- 53. —, Mineralogische und kristalloptische Instrumente und Hilfsapparate. No. 132, 1909.
- 54a. —, Ergänzungsliste No. 151, 1911.

54b. -, Liste No. 167, 1912.

- 55. -, Ergänzungsschrift No. 169, 1912.
- FUHRMANN, F., Leitfaden der Mikrophotographie in der Mykologie. Jena 1909.
   GOLDSCHMIDT, V., Anlegegoniometer mit zwei Kreisen. Z. X., Bd. 25, 1896, S. 321 bis 327. Ref. N. J., 1897, II, S. 243—244.
- 57b. —, Ein Projektionsgoniometer. Z. X., Bd. 25, 1896, S. 538—560.
- --, Über Grobgoniometer. Z. X., Bd. 29, 1898, S. 589-594. Ref. N. J., 1899, II, S. 355.
- —, Über einen Kristallmodellierapparat. Z. X., Bd. 31, 1899, S. 223—228. Ref. N. J., 1900, II, S. 345—346.
- Kristallmodellierapparat 1908. Z. X., Bd. 45, 1908, S. 573-576. Ref. N. J., 1900, I, S. 2.
- —, Über Messen großer Kristalle. Z. X., Bd. 47, 1910, S. 49—52. Ref. N. J., 1910, II, S. 167.
- 62. —, Ein Schleifgoniometer. Z. X., Bd. 51, 1912, S. 358-361.
- —, Über Indikatoren zur mechanischen Gesteinsanalyse und spezifischen Gewichtsbestimmung. Zentralbl. 1913, S. 39—44.
- GOLDSCHMIDT, V. u. WRIGHT, F. E., Ein Projektionstransporteur. Z. X., Bd. 45, 1908, S. 569—572. Ref. N. J., 1910, I, S. 2.
- GOLDSCHMIDT, V. M., Über ein mehrkreisiges Goniometer und seine Anwendung. Z. X., Bd. 51, 1912, S. 28—39.
- GRABHAM, G. W., An improved form of petrological microscope, with some general notes on the illumination of microscopic objects. Min. Mag., Vol. 15, 1910. p. 335-349. Ref. N. J., 1911, II, S. 325.
- 67. GROSSPIETSCH, O., Ein Instrument zur Herstellung orientierter Kristallschliffe. T. M. P. M., Bd. 29, 1910, S. 439—444. Ref. N. J., 1911, II, S. 159.

- Gumlich, E., Über die Herstellung von Arons'schen Bogenlampen mit Amalgamfüllung. Z. f. Instr., Bd. 17, 1897, S. 161—165.
- 69. —, Bemerkung zu einem Aufsatz des Herrn H. Siedentoff "Über eine neue Quecksilberbogenlampe". Z. f. Instr., Bd. 24, 1904, S. 120.
- Halle, B., Über die Methoden der Härtemessung. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 26, 1909, S. 424—425.
- —, Ein Vorschlag zur Aufstellung einer neuen Härteskala von Kristallen. D. Mech. Zeitg. 1909, S. 81-84. Ref. N. J., 1910, II, S. 339-340.
- 72. Harling, W. H., Mathematical drawing and surveying instruments. Sectional catalogue No. 3. London, E. C. 47. Finsbury Pavement.
- 73. Hartley, Harold, A new device for separating minerals by means of heavy liquids. Min. Mag., Vol. 14, 1905, p. 69-71. Ref. N. J., 1906, I, S. 160.
- 74. Heimstädt, O., Neues Metallmikroskop der Firma C. Reichert in Wien. Metallurgie, Bd. 6, 1909, S. 58-61. Ref. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 27, 1910, S. 447.
- 75. Henniges, L., Über einen Hilfsapparat beim Einlegen von Gesteinsdünnschliffen in Kanadabalsam. Zentralbl. 1911, S. 158—160.
- 76. HERAEUS, W. C., G. m. b. H., Elektrisch heizbare Öfen. Liste Nr. 58, Hanau 1912.
- HERBERT SMITH, G. F., A three-circle goniometer. Min. Mag., Vol. 12, 1899, p. 175
   bis 182. Ref. N. J., 1901, I, S. 171.
- 78. —, Ein dreikreisiges Goniometer. Z. X., Bd. 32, 1900, S. 209-216.
- 79. —, Preliminary note on an improved form of three-circle goniometer. Min. Mag., Vol. 13, 1901, p. 75—76. Ref. N. J., 1902, II, S. 175.
- An improved form of three-circle Goniometer. Min. Mag., Vol. 14, 1904, p. 1
   bis 15. Ref. N. J., 1906, I, S. 159-160.
- —, An improved form of refractometer. Min. Mag., Vol. 14, 1905, p. 83—86. Ref. N. J., 1906, II, S. 32.
- 82. —, On the method of minimum deviation for the determination of refractive indices. Min. Mag., Vol. 14, 1906, p. 191—193. Ref. N. J., 1907, II, S. 163 bis 164.
- 83. —, A new model of refractometer. Min. Mag., Vol. 14, 1907, p. 354—359. Eine verbesserte Form des Refraktometers. Z. X., Bd. 42, 1907, S. 233—235.
- Eine neue Form des dreikreisigen Goniometers. Z. X., Bd. 42, 1907, S. 214
   bis 227. Ref. N. J., 1908, I, S. 2.
- A camera lucida attachment for the goniometer. Min. Mag., Vol. 15, 1910,
   p. 388-389. Ref. N. J., 1912, I, S. 3.
- HILDEBRAND, H. E., Einige praktische Bemerkungen zum Mikroskopbau. Z. f. wiss, Mikr., Bd. 12, 1895, S. 145—154.
- 87. HILGER, A., Spectrometers and Goniometers. (Preisliste). Adam Hilger Ltd. 75a, Camden Road, London NW.
- HILLEBRAND, W. F., The analysis of silicate and carbonate rocks. Bull. U. S. G. S., No. 305, 1907, p. 47—49.
- Hirschwald, J., Über ein neues Mikroskopmodell und ein "Planimeterokular" zur geometrischen Gesteinsanalyse. Zentralbl. 1904, S. 626—633.
- Holmquist, P. J., Über den relativen Abnutzungswiderstand der Mineralien der Härteskala. Geol. Fören. i Stockholm Förhandl., 1911, S. 281—311. Ref. N. J., 1912, II, S. 5—6.
- Hutchinson, A., Ein Transporteur für die stereographische und gnomonische Projektion. Min. Mag., Bd. 15, 1908, S. 93—112. Z. X., Bd. 46, 1909, S. 225 bis 244. Ref. N. J., 1910, I, S. 1.
- 92. —, A universal goniometer. Min. Mag., Vol. 16, 1911, p. 100—108.
- 93. v. Ignatowsky, W., Eine Beleuchtungseinrichtung für das Metallmikroskop. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 25, 1908, S. 434-438.

- v. Ignatowsky, Ein neuer Nicol für Projektionszwecke. Z. f. Instr., Bd. 30, 1910, S. 217-218.
- JAGGAR, T. A. jr., Ein Mikrosklerometer zur Härtebestimmung. Z. X., Bd. 29, 95. 1898, S. 262—275. Ref. N. J., 1899, I, S. 195-196.
- JOHANNSEN, A.; Some simple improvements for a petrographical microscope. 96. Amer. Journ., Vol. 29, 1910, p. 435-438. Ref. N. J., 1911, I, S. 339 u. 384.
- -, A drawing-board with revolving disk for stereographic projection. Journ. of Geology, Vol. 19, 1911, p. 752-755.
- JOHNSEN, A. u. MÜGGE, O., Verbesserungen am HARADA'schen Trennungsapparat. 98. Zentralbl. 1905, S. 152-153.
- Kaiserling, C., Ein neues Modell eines Universal-Projektionsapparates (E. Leitz, 99. Wetzlar). Z. f. wiss. Mikr., Bd. 23, 1906, S. 440-448.
- KLEIN, C., Das Kristallpolymeter, ein Instrument für kristallographisch-optische 100. Untersuchungen. S. B. A., 1900, S. 248-257. Ref. N. J., 1901, II, S. 3-4.
- -, Über Theodolitgoniometer. S. B. A., 1905, II, S. 94-101. Ref. N. J., 1906, I, S. 159.
- 102a. KLINCKSIECK, P. et. VALETTE, TH., Code des couleurs à l'usage des naturalistes, artistes, commerçants et industriels. Paris 1908.
- 102b. Kolb, R., Vergleich von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur. Z. X., Bd. 49, 1911, S. 14-61.
- KÖNIGSBERGER, J., Über ein Mikrophotometer zur Messung der Absorption des Lichts. Z. f. Instr., Bd. 21, 1901, S. 129—133.
- -, Über einen Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung. Zentralbl. 1908, S. 565 bis 573, spez. 570-573, und 1908, 597-605.
- 105. -, Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung. Zentralbl. 1908, S. 729-730. Nachtrag dazu - Zentralbl. 1909, S. 746 bis 747.
- -, Methoden zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen (2. Mitteilung). Zentralbl. 1909, S. 245-250.
- Kraus, Ed. H., Eine neue Jolly'sche Federwage zur Bestimmung des spezifischen Gewichts. Zentralbl. 1911, S. 366-368. A new Jolly balance. Journ., Vol. 31, 1911, p. 561-563.
- 108. Krombholz, E., Uber einen Nebenapparat zur Erleichterung des Einstellens am Mikroskop. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 29, 1912, S. 193-194. Le Chatelier, H., Sur la métallographie microscopique. Bull. d. l. soc. d'en-
- courag. (5), Vol. 1, 1896, p. 559.
- LEHMANN, H., Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendungen. 110. Verh. Deutsch. Phys. Ges., Bd. 12, 1910, Nr. 21.
- -, Lumineszenzanalyse mittels der UV-Filterlampe. Verh. Deutsch. Phys. Ges. Bd. 13, 1911, Nr. 23.
- 112. --, Das UV-Filter und die UV-Filterlampe als Apparate zur Lumineszenzanalyse. Z. f. Instr., Bd. 32, 1912, S. 43-54.
- 113. LEHMANN, O., Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen insbesondere die der flüssigen Kristalle. Festschrift. Braunschweig 1910. 112. S. Ref. N. J., 1911, II, S. 7. Ref. Zentralbl., 1911, S. 427-429.
- 114. Leiss, C., Neues Refraktometer mit Erhitzungseinrichtung nach Eykman. Z. f. Instr., Bd. 19, 1899, S. 65-74.
- 115. -, Über eine neue Camera zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer und makroskopischer Objekte. Z. X., Bd. 38, 1904, S. 99-102. Ref. N. J., 1904, II, S. 340.

- Leiss, C., Präzisions-Polarisations-Spektrometer. Z. f. Instr., Bd. 25, 1905, S. 340—342.
- 117. —, Neues Mikroskopmodell Ia für mineralogische und petrographische Studien. Z. X., Bd. 44, 1908, S. 264—267. Ref. N. J., 1908, II, S. 146.
- 118. —, Über einen justierbaren Objekttisch für metallurgische Mikroskope. Metallurgie, Bd. 5, 1908, S. 268. Ref. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 25, 1908, S. 367.
- Meue verbesserte Goniometerlampe. Z. X., Bd. 45, 1908, S. 495. Ref. N. J., 1909, II, S. 160.
- Mikroskop mit gemeinsamer Nicoldrehung in vereinfachter Form. Z. X., Bd. 47, 1910, S. 377-378. Ref. N. J., 1911, II, S. 2.
- 121. —, Neues Mikroskop Modell VI b für kristallographische und petrographische Studien. Z. X., Bd. 48, 1911, S. 240—242.
- —, Über zwei neue Mikroskope für petrographische und kristalloptische Studien.
   Z. X., Bd. 49, 1911, S. 193—198.
- 123. —, Ultraviolett-Monochromator. Z. f. Instr., Bd. 32, 1912, S. 292—294.
- 124. —, Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess, deren Beschreibung, Justierung und Anwendung. Leipzig 1899.
- 125. Leitz, E., Mikroskope und Nebenapparate. Katalog Nr. 42, Wetzlar 1906.
- 126. -, Mineralogische und Metallmikroskope. Katalog Nr. 43B, Wetzlar 1909.
- 127. -, Projektions- und Projektionszeichenapparate. Katalog Nr. 44 H, Wetzlar 1912.
- 128. Lenk, H., Messung des Winkels der optischen Achsen im Mikroskope. Z. X., Bd. 25, 1896, S. 379—380. Ref. N. J., 1897, П, S. 247—248.
- 129. Liebisch, Th., Kristalloptische Apparate. Ber. über d. wiss. Instr. auf d. Berl. Gewerbeausstellung im Jahre 1879, Berlin 1879.
- Linck, G., Indikatoren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten. Zentralbl. 1912, S. 508-509.
- 131. Lippich, F., Über polaristrobometrische Methoden, insbesondere über Halbschattenapparate. S. W. A., Bd. 91, 1885, S. 1080—1081.
- 132. Macé de Lépinax, J., Neuer Halbschattenanalysator. Ref. Z. f. Instr., Bd. 21, 1901, S. 90-91. C. R., Bd. 131, 1900, S. 832.
- 133. Makony, D. J., Zwei Abanderungen des Quarzkeils. Nature, Vol. 74, 1906, p. 317-318. Ref. N. J., 1908, I, S. 162.
- 134. Metz, C., Das Stufenmikrometer mit vereinfachter Mikronteilung. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 29, 1912, S. 72—78.
- 135. MÜLLER, EGON, Über Härtebestimmung. Inaug.-Diss., Jena 1906. Ref. N. J., 1907, I, S. 190—191.
- 136. NAKAMURA, S., Über einen Quarzhalbschattenapparat. Zentralbl. 1905, S. 267 —279. Ref. Z. X., Bd. 44, 1908, S. 194—195.
- NIKITIN, W. W., Drehbarer Kompensator für Mikroskope. Z. X., Bd. 47, 1910, S. 378-379. Ref. N. J., 1911, I, S. 174.
- Halbsphäroid zur graphischen Lösung bei Anwendung der Universalmethode.
   Z. X., Bd. 47, 1910, S. 379—381. Ref. N. J., 1911, I, 335.
- 139. -, Die Universalmethode Frodrow. St. Petersburg 1911-1912. (Russisch.)
- 140. Noll, F., Zeichenblock für stereographische Projektionen. Zentralbl. 1912, S. 380-381.
- 141. Orzi, Dom., Osservazioni comparative sui levigatori a velocità di caduta. Le Staz. speriment. agrar. ital., Vol. 39, 1906, p. 18—27.
- 142. Osmond, F., Mikrographische Analyse der Eisenkohlenstofflegierungen. Halle 1906.
- 143. PARSONS, A. L., A new sclerometer. Amer. Journ., Vol. 29, 1910, p. 162—168. Ein neues Sklerometer. Z. X., Bd. 47, 1910, S. 363—370. Ref. N. J., 1911, II, S. 162.

- 144. PELLIN, PH. u. Broca, A., Spectroscope à déviation fixe. Journ de Phys., Bd. 8, 1899, S. 314—319.
- 145. Pietzsch, K., Eine einfache Vorrichtung zum systematischen Durchsuchen von Dünnschliffen unter dem Polarisationsmikroskop. Zentralbl. 1912, S. 532 bis 534. Ref. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 29, 1912, S. 270.
- 146. Pöschl, V., Eine neue Methode der Härtemessung. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 26, 1909, S. 104—110.
- Reichert, C., Sonderliste P. M/1 über Mikroskope für mineralogische und petrographische Untersuchungen. Wien 1911.
- 148. Ries, J., Ein erschütterungsloses Stativ für Mikrophotographien. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 21, 1904, S. 475-478.
- 149. —, Einrichtung zur schnellen Auffindung einzelner Stellen mikroskopischer Präparate. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 28, 1911, S. 289—291.
- Rinne, F. u. Kolb, R., Optisches zur Modifikationsänderung von α- in β-Quarz sowie von α- in β-Leucit. N. J. 1910, Π, S. 138—158.
- Rogers, A. F., Ein neuer Transporteur zur Bestimmung der Indices der Kristallflächen. Z. X., Bd. 38, 1904, S. 491—494. Ref. N. J., 1905, I, S. 4—5.
- 152. Schneiderhöhn, H., Die Beobachtung der Interferenzfarben schiefer Strahlenbündel als diagnostisches Hilfsmittel bei mikroskopischen Mineraluntersuchungen. Z. X., Bd. 50, 1912, S. 231—241.
- 153. Schott & Gen., Jenaer Glas für die Optik. Liste 751. Jena 1909.
- 154. Seibert, W. & H., Preisverzeichnis der Mikroskope und mikroskopischen Hilfsapparate. Nr. 38. Wetzlar 1912.
- 155. Seibt, G., Ein Instrumentarium zur Untersuchung und Demonstration von Mineralien auf Empfindlichkeit gegen elektrische Schwingungen. Zentralbl. 1911, S. 588—592 u. 614—622.
- 156. Siedentoff, H., Über eine neue Quecksilberbogenlampe. Z. f. Instr., Bd. 24, 1904, S. 22—25 u. 121.
- 157. —, Mikroskop-Okular mit Quarzkeil-Kompensator. Zentralbl. 1906, S. 745-746.
- 158. —, Über ultramikroskopische Abbildung. (Mit Anhang: Literatur und Anmerkungen). Z. f. wiss. Mikr., Bd. 26, 1909, S. 391—410.
- 159. —, Über ultramikroskopische Abbildung linearer Objekte. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 29, 1912, 1—47.
- —, Übungen zur wissenschaftlichen Mikroskopie. Heft 1. Übungen zur Dunkelfeldbeleuchtung. Leipzig 1912.
- SIEDENTOPF, H. und ZSIGMONDY, R., Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. Ann. d. Phys., Bd. 10, 1903, S. 1—39. Ref. N. J., 1904, I, S. 161—162.
- 162. SMOLAŘ, G., Die Messung der Kantenwinkel mittels eines Vertikalilluminators am Reflexionsgoniometer. Z. X., Bd. 44, 1908, S. 390-392. Ref. N. J., 1909, I, S. 313.
- 163. Sommerfeldt, E., Ein für mineralogische Untersuchungen bei hoher Temperatur geeignetes Mikroskop. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 21, 1904, S. 181—185. Ref. N. J., 1906, I, S. 2.
- 164. —, Die mikroskopische Achsenwinkelbestimmung bei sehr kleinen Kristall-präparaten. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 22, 1905, S. 356—362. Ref. N. J. 1907, I, S. 187 u. 1907, II, S. 164. Siehe auch T. M. P. M., Bd. 24, 1905, S. 329 u. N. J. 1907, II, S. 3.
- Sommerfeldt, E., Eine einfache Methode zur Justierung der Nicols am mineralogischen Mikroskop. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 24, 1907, S. 24—25. Ref. N. J., 1908, II, S. 145—146.

- 166. Sommerfeldt, E., Notiz über den Periklas. Zentralbl. 1907, S. 213.
- Sosman, R. B., The platin-rhodium thermoelement. Amer. Journ., Vol. 30, 1910, p. 1—15.
- DE SOUZA-BRANDÃO, V., Über ein Mikroskopgoniometer. Z. X., Bd. 39, 1904,
   S. 583—593. Ref. N. J. 1905, II, S. 2.
- 169. —, Gefäß-Totalreflektometer und -Achsenwinkelapparat in Verbindung mit dem Babinet'schen Goniometer und weitere Verbesserungen an dem letzteren. Z. X., Bd. 45, 1908, S. 326—334. Ref. N. J. 1909, I, S. 156.
- 170. Stöber, F., Über ein einfaches Theodolitgoniometer und seine Verwendung zu stauroskopischen Bestimmungen. Z. X., 29, 1898, S. 25-32. Ref. N. J. 1899, I, S. 6.
- 171. Stöckl, K., Das Fedorow'sche Universalgoniometer in der Konstruktion von Fuess und die Anwendung dieses Instrumentes zur mechanischen Auflösung sphärischer Dreiecke. Z. X., Bd. 39, 1904, S. 24. Ref. N. J., 1905, I, S. 4.
- 172. Straubel, R., Über Quarzprismen. Ann. d. Phys., Bd. 7, 1902, S. 905-908. Ref. Z. f. Instr., Bd. 22, 1902, S. 258. Ref. N. J., 1903, II, S. 327.
- 173. Tammes, Tine, Eine elektrische Mikroskopierlampe. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 18, 1901, S. 280—285.
- 174. —, Einige Verbesserungen an der in dieser Zeitschrift Bd. 18 beschriebenen elektrischen Mikroskopierlampe. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 29, 1912, S. 82—84.
- 175. ТЕRTSCH, H., Ein neues Zeichenokular. Т. М. Р. М., Bd. 29, 1910, S. 171—172. Ref. N. J., 1911, I, S. 5.
- 176. VAN WALSEM, G. C., Der Mikropantograph als Zeichenapparat. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 21, 1904, S. 166-172.
- 177. —, Über ein einfaches fakultatives Demonstrationsokular (das Stecknadelokular). Z. f. wiss. Mikr., Bd. 21, 1904, S. 174—177.
- 178. Vérain, L. et Chevallier, A., Emploi de l'électro-aimant dans l'analyse micro-minéralogique des fonds sous-marins. Bull. de l'Inst. Océanogr. No. 255, 15. Jan. 1913.
- 179. VINASSA DE REGNY, P., Un nuovo levigatore per l'analisi meccanica. Giorn. Geol. prat., I, 4-5, p. 183-188. Ref. Geol. Zentralbl., Bd. 4, 1903-1904, S. 680.
- 180. Voigt und Hochgesang, Hauptkatalog über kristallographisch-optische Instrumente, Dünnschliffsammlungen von Gesteinen und Mineralien, Präparierutensilien usw. Göttingen 1907.
- Volkmann, W., Aus Theorie und Praxis des Mikroskopes. Ber. über Appar. u.
   Anlag. von Leppin & Masche, Berlin SO, Engelufer 17. Bd. 8, 1911, S. 5.
- 182a. White, W. P., Melting point determination. Melting point methods at high temperatures. Amer. Journ., Vol. 28, 1909, p. 453—489. Z. f. anorg. Chem., Bd. 69, 1911, S. 305—352. Ref. N. J., 1910, II, S. 2.
- 182b. Winkel, B., Zeichenprojektionsapparat nach Prof. Dr. Edinger, Frankfurt am Main. Göttingen 1910.
- 183. Mikrophotographische Apparate, Katalog. Göttingen 1912.
- 184. —, Mikroskope für Mineralogie, Schneide- und Schleifmaschine, Zubehörapparate. Göttingen 1912.
- 185. Wolff, Max, Über eine neue Bogenlampe für mikro- und makrophotographische Arbeiten. Z. f. wiss, Mikr., Bd. 28, 1911, S. 300-321.
- 186. Wolff, O., Die U.-V.-Filterlampe als wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Reinheit chemischer Produkte. Chem. Zeit., No. 22, 1912, S. 179.
- 187. —, Zur Lumineszenzanalyse. Chem. Zeit No. 110, 1912, S. 39.
- 188. WRIGHT, F. E., A modification of the Lasaulx method for observing interference figures under the microscope. Amer. Journ., Vol. 22, 1906, p. 19—20. Ref. N. J., 1907, II, S. 3—4.

- 189. WRIGHT, F. E., The measurement of the optic axial angle of minerals in the thin section. Amer. Journ., Vol. 24, 1907, p. 317—369. Ref. N. J., 1909, I. S. 156.
- 190. —, Das Doppelschraubenmikrometerokular und seine Anwendung zur Messung des Winkels der optischen Achsen von Kristalldurchschnitten unter dem Mikroskop. T. M. P. M., Bd. 27, 1908, S. 293—314. Ref. N. J., 1910, II, S. 344—345.
- 191. —, On the measurement of extinction angles in the thin section. The bi-quarz-wedge plate applied to polarimeters and saccharimeters. Amer. Journ., Vol. 26, 1908, p. 349—398. Ref. N. J., 1908, II, S. 161—162. Ref. Z. f. Instr., Bd. 30, 1910, S. 198—199.
- —, Die Justierung des Abbe-Pulfrich'schen Kristallrefraktometers. Z. f. Instr., Bd. 28, 1908, S. 201—206. Ref. N. J., 1909, II, S. 159.
- 193. WRIGHT, F. E., ALLEN, E. T. and WHITE, W. P., Diopside and its relations to calcium and magnesium metasilicates. With optical study by F. E. WRIGHT. Amer. Journ., Vol. 27, 1909, p. 28—47. Ref. N. J., 1911, I, S. 28—30.
- 194. WRIGHT, F. E., Artificial daylight for use with the microscope. Amer. Journ., Vol. 27, 1909, p. 98. Ref. N. J., 1910, II, S. 1.
- 195. —, 1. A new goniometer lamp. 2. A containing device for salts used as sources for monochromatic light. Amer. Journ., Vol. 27, 1909, Febr.
- 196. —, A new petrographic microscope. A new ocular for use with the petrographic microscope. Amer. Journ., Vol. 29, 1910, p. 407—426. Ref. N. J., 1911, I, S. 385.
- 197. —, Ein neues petrographisches Mikroskop. T. M. P. M., Bd. 29, 1910, S. 489-bis 497. Ref. N. J., 1911, II, S. 26—27.
- Neuere Verbesserungen am petrographischen Mikroskop. Zentralbl. 1911, S. 555-559 und 581-588.
- The methods of petrographic-microscopic research. Carnegie Inst. Publ. No. 158, Washington, D. C. 1911.
- 200. Wulff, G., Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösungder Kristallflächen. Abschnitt über Grundversuche mit drehbarem Kristallgefäß. Z. X., Bd. 34, 1901, S. 508—509.
- 201a. —, Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Kristalle. Z. X., Bd. 36, 1902, S. 22.
- 201b. -, Ein Beitrag zur Theodolitmethode. Z. X., Bd. 37, 1903, S. 5.
- -, Neue Form des rotierenden Kristallisationsapparates. Z. X., Bd. 50, 1912,
   S. 17—18. Ref. N. J., 1912, II, S. 309.
- 203. —, Eine Vorrichtung zur Herstellung orientierter Kristallplatten. Z. X., Bd. 50, 1912, S. 14—16.
- 204. Wülfing, E. A., Über die Konstanten der Konometer. Sitzungsber. Heidelb. Akad., math.-naturw. Kl., 1911, 3. Abhandl. Ref. N. J., 1911, II, S. 324—325.
- 205. -, Wandtafeln für stereographische Projektion. Zentralbl. 1911, S. 273-275.
- 206. —, Über Projektion mikroskopischer Objekte, insbesondere im polarisierten Licht. Sitzungsber. Heidelb. Akad., math.-naturw. Kl., 1911, 36. Abhandl.
- 207. WYCHGRAM, E., Aus optischen und mechanischen Werkstätten III. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 28, 1911, S. 59-69.
- Aus optischen und mechanischen Werkstätten IV. Z. f. wiss. Mikr., Bd. 28, 1911, S. 337-361.
- Zeiss, Carl, Mikroskope und mikroskopische Hilfsapparate. Katalog, 32. Ausg., Jena 1902; 33. Ausg., Jena 1906.

Die eingeklammerten Zahlen im folgenden Text verweisen auf die Nummern vorstehender Literaturliste.

### Goniometer und Goniometerattribute.

Die einkreisigen Goniometer und Spektrometer haben zwar keine prinzipiellen Änderungen erfahren, sind aber in den größeren Modellen konstruktiv recht wesentlich verbessert worden. Das alte große Fuess'sche zuerst von Th. Liebisch beschriebene (129) Reflexionsgoniometer und Spektrometer ist durch ein neues Präzisionsspektrometer nach F. Paschen ersetzt worden (51). Die Intervalle der Teiltrommeln der Ablesungsmikroskope entsprechen einzelnen Sekunden. Das Fernrohr erlaubt eine 12-, 18- und 30 fache Vergrößerung. Neben diesen vom Mineralogen wohl selten angewandten Instrumenten von höchster Präzision ist vor allem ein anderes großes Spektrometer zu erwähnen, das mittels der Schätzmikroskope Messungen bis auf zwei Sekunden erlaubt (114, 51). Ein Präzisions-Polarisations-Spektrometer nach W. Voigt wurde ebenfalls von R. Fuess hergestellt und von C. Leiss 1905 beschrieben (116, 51). Das Websky-Fuess'sche überall verbreitete einkreisige Goniometer Modell II ist nun endlich auch mit verbesserten Fernrohr- und Kollimatorlinsen versehen. sind verschiedene Irisblenden sowohl im Kollimator wie im Fernrohr angebracht, um die Beleuchtung immer nur auf gewisse Teile einer Kristallfläche zu lokalisieren (53). Ein als Universal-Goniometer bezeichnetes Instrument, das als Goniometer, Konometer, Kohlbauschsches Totalreflektometer und Refraktometer verwendet werden kann, wurde in einfacher und zweckmäßiger Anordnung von A. Hutchinson angegeben (92).

Das Instrumentarium für die zweikreisige Goniometrie ist weiter ausgebaut worden. C. M. Viola hat in seinen Grundzügen der Kristallographie, Leipzig 1904, sogar nur diese Theodolit-Goniometer unter den Reflexionsgoniometern behandelt und damit ihre hohe Bedeutung für die morphologische Kristallographie betont. C. Klein erläutert 1905 die Anwendung seines Kristallpolymeters als Theodolitgoniometer und fügt dem Czapski-Leiss'schen Theodolitgoniometer noch ein zweites Fernrohr nebst Kollimator parallel dem horizontalen Limbus hinzu (101). Auch beschreibt er hier einen Umstecktisch, durch den man z. B. die Prismenzone eines Kristalles aus einer horizontalen in eine vertikale Lage bringen kann. Demselben Zweck dient eine von G. Wulff angegebene Vorrichtung (201 b).

Zur Umwandlung jedes einkreisigen Goniometers in ein zweikreisiges Instrument hat V. M. Goldschmidt (65, 55) in anderer Weise als dies früher schon von F. Stöber (170) geschehen ist, ein Goniometer-Attribut bauen lassen, das auf eine gewöhnliche Goniometerachse an Stelle des Justierapparates orientiert wird.

Ein dreikreisiges Goniometer, das ebenfalls das Prinzip der Theodolitmethode zur Anwendung bringt, wurde von G. F. Herbert Smith (77, 78, 79, 80, 84) und von E. v. Fedorow (49) verschiedentlich beschrieben. Die Anbringung des dritten Teilkreises bedeutet eine Erleichterung der Meßoperationen. Man kann mit einem solchen Goniometer unter Umständen bei nur einmaliger Aufsetzung des Kristalls die Winkelabstände sowohl der Flächen wie der Zonen direkt messen.

Zur Messung sehr großer Kristalle (bis 10 × 14 cm) hat V. Goldschmidt 1910 ein zweikreisiges Goniometer beschrieben (61). Es ist eine Fortsetzung seiner in dem Anlegegoniometer mit zwei Kreisen, bezeichnet als Goniometer 1893, und in dem "Grobgoniometer 1897" verfolgten Bestrebungen (57 a, 58). Ferner hat V. Goldschmidt nach dem Prinzip des zweikreisigen Goniometers einen Kristallmodellierapparat gebaut, der schon 1899 eine kurze Beschreibung erfahren hatte (59), der aber inzwischen verbessert worden ist (60). Dieser Apparat eignet sich in ausgezeichneter Weise zur Einführung in das Studium der Kristallgestalten und zur Veranschaulichung der Theodolitmethode. Auch ist ein Projektionsgoniometer von V. Goldschmidt konstruiert worden (57 b), mit dem man Projektionsbilder von Kristallen anfertigen kann, ohne Winkelablesungen vorzunehmen.

DE Souza Brandão konstruierte zur Messung kleiner Kristalle ein Mikroskopgoniometer (168), bei dem er ein Mikroskopstativ mit einem Klein'schen Universaldrehapparat benutzt und das Fernrehr aus Fuess'schem Objektiv 0 (f = 32,5 mm), Amici-Bertrandscher Linse und Okular 2 zusammensetzt. Die Anordnung verliert an Bedeutung, wenn man weiß, daß manche Fernrohre der Websky-Fuess'schen oder der Goldschmidt'schen Goniometer noch stärker verkleinern als die oben angegebene Linsenkombination und also auch der gesteigerten Lichtstärke entsprechend noch kleinere Kristalle zu messen erlauben.

G. Smolař (162) verband mit dem Websky-Fuess'schen Goniometer ein schwach vergrößerndes mit Autokollimation versehenes Mikroskop, um auch die ebenen Winkel, besonders bei Zwillingen, zu messen. H. L. Bowman blendet die verschiedenen Reffexe einer Kristallfläche durch ein Diaphragma ab (18), das er zwischen Kollimator und Kristall nahe an letzterem in jede gewünschte Lage bringen kann. G. F. Herbert Smith versieht das Goniometer mit einer Camera lucida (85), um die von Kristallflächen gelieferten Reflexe genau zeichnen zu können. Heizvorrichtungen für Spektrometer und Goniometer wurden nach J. F. Eykman (114) bis 400° und nach F. Rinne (150) bis 765° von R. Fuess gebaut. Bei der einen erfolgt die Erwärmung des Bades durch siedende Flüssigkeiten, bei der andern durch einen elektrischen Strom. Einen Abkühlungsapparat mit fester Kohlensäure oder flüssiger Luft gibt ebenfalls F. Rinne an (150).

# Mikroskope und Mikroskopattribute.

Unter den Lupen ist als Neuerung nur eine von Fuess konstruierte stereoskopische (binokulare) Lupe zu erwähnen (54b), die wie eine Brille aufgesetzt werden kann und eine sehr bequeme Beobachtung kleinerer körperlicher Objekte bei schwacher Vergrößerung gestattet.

Die Mikroskope haben zunächst eine wesentliche Änderung ihrer Stative erfahren, da man endlich mit der alten, wohl durch HARTNACK-OBERHÄUSER eingeführten Form der Tubusbewegung in Prismenführung gebrochen hat. Nachdem nämlich H. E. HILDEBRAND (86). 1895 hervorgehoben hatte, daß die Feinbewegung unzweckmäßigerweise gerade dorthin gelegt ist, wo das Mikroskop groben Eingriffen beim Tragen am meisten ausgesetzt wird, hat M. Berger (14, 209) für die Zeißwerke 1898 jenen Typus geschaffen, der nun mit mannigfachen Variationen allseitige Anerkennung gefunden hat und bei besseren Instrumenten in absehbarer Zeit wohl die alten Modelle gänzlich ver-Bei den Neukonstruktionen mineralogischer Mikrodrängen wird. skope von R. Winkel (184) sind nur noch diese neuen Stative zu finden. Der Grundgedanke bei diesen Berger'schen Stativen ist, jene Stelle des Mikroskops, die beim Herausnehmen aus dem Kasten oder beim sonstigen Transport sich von selbst der Hand darbietet, möglichst starr mit dem Fuß des Instrumentes zu verbinden und die grobe sowie feine Bewegung des Tubus von diesem Handgriff vollständig unabhängig auszubauen.

Die Einstellung des Mikroskops bei starken Objektiven erleichtert E. Krombholz (108) durch einen in der Tischhöhe angebrachten kleinen Spiegel, der dem Auge den Abstand der Frontlinse vom Deckglas zu übersehen erlaubt. Auch der Mikrometerbewegung des Tubus wird größere Aufmerksamkeit in der konstruktiven Ausführung und in der Handhabung gewidmet. Der Parallelismus in der Lage der Schrauben für grobe und feine Einstellung ist bequem. Im übrigen kann man zwei Typen unterscheiden. Bei dem einen, von den Firmen Zeiss in Jena und WINKEL in Göttingen bevorzugten, erfolgt die Feinbewegung im einseitigen Sinne zur Schraubendrehung; also bei Drehung der Mikrometerschraube im Sinne der Drehung des groben Triebes erfolgt gleichsinnige Bewegung des Tubus. Der Umfang der Bewegung ist beschränkt. Bei dem anderen Typus (147, 125) läuft die Feinstellbewegung über einen Kulminationspunkt und nimmt jenseits dieses Punktes eine andere Richtung an. - C. REICHERT baut auch jetzt noch unter anderen petrographischen Mikroskopen solche nach dem Nachetschen Prinzip, bei denen bekanntlich das Objektiv mit dem Tisch starr verbunden ist (147). Ein 1907 von R. Brunnée (180) konstruiertes

"Polarisations-Mikroskop-Polymeter" krankt wohl hauptsächlich daran, daß es seine Entstehung einem mit den petrographischen Arbeitsmethoden doch nicht genügend vertrauten Techniker verdankt. Man wird dieses Instrument schwerlich empfehlen können (s. auch Fr. E. Wright, Amer. Journ., Vol. 26, 1908, p. 373).

Die Fedorow'sche Universalmethode mit ihrem Instrumentarium fängt nun auch endlich an allgemeiner bekannt zu werden. Nachdem die qualitative Bewegungsvorrichtung von Schröder v. d. KOLK und TEN SIETHOFF durch W. Arschinow (9) und Fr. E. Wright (189) quantitativ modifiziert wurde, hat W. W. NIKITIN den FEDOROW'schen Universaltisch mit fest montierten Glashalbkugeln versehen (139) und FR. E. WRIGHT die Ablesung um die H-Achse durch Anbringung von zwei mit Gradteilung versehenen Bügeln wesentlich erleichtert (189). Ein speziell zum Gebrauch mit dem großen Fedorow'schen Universaltisch dienendes Mikroskop wurde nach W. W. Nikitin's Angaben von Fuess gebaut (53). Auch ist nach einem Vorschlag de Souza Brandão's die schon früher an englischen Instrumenten angebrachte Drehung des ganzen Mikroskoptisches um eine horizontale Achse - die allerdings dort nur den Zweck der schiefen Beleuchtung der Objekte verfolgte - an einem neuen Modell ausgeführt worden (122). In der neuesten noch nicht veröffentlichten Konstruktion auf diesem Gebiet baut R. Fuess den beweglichen Mikroskoptisch zu einem Fedorowschen Universaltisch aus.

Zum schnellen Auffinden einzelner Stellen mikroskopischer Präparate hat J. Ries auf den Objekttisch eine Karierung eingeritzt (149). G. Berg (13) und K. Pietzsch (145) wenden zum Auffinden bestimmter Stellen und auch zum methodischen Durchsuchen der Schliffe Schiebelineale an. — Die Nonien der Tischteilungen an den Mikroskopen pflegen an den größten Modellen Ablesungen auf einzelne Minuten zu gestatten. Bei mittleren Modellen, überhaupt bei allen nicht ganz speziellen Zwecken dienenden Mikroskopen, wird diese Nonienteilung auf fünf Minuten durchgeführt; die Einführung der Zwölftelgrade ist aber hier durchaus unzweckmäßig. Nicht nur die Ablesung, sondern auch die Notierung wird vereinfacht, wenn der Nonius auf Zehntelgrade, also anstatt auf 5 auf 6 Bogenminuten geteilt ist.

Die Vorrichtungen zum Wechsel der Beleuchtung sind immer noch verbesserungsfähig, wenn auch gegen früher manche Fortschritte zu verzeichnen sind. Vor allem sollte mehr darauf geachtet werden, auch bei Einführung des starken Kondensors die Linsen mit dem Polarisator tief senken zu können, um die Becke'sche Linie besser zu beobachten. Zur Beobachtung im parallelen Licht innerhalb eines engen Aperturbereiches schiebt G. W. Grabham (66) ein Diaphragma unter den Kondensor und H. Schneiderhöhn (152) ein solches über dem Okular ein. Auch ist angegeben worden, dieses

Diaphragma über dem Objektiv einzuschieben, was recht zweckmäßig ist. — Zum Wechsel der Kondensoren verwendet G. W. Grabham eine Revolvervorrichtung (66). R. Winkel (184) ist wieder zu der alten Nachet'schen Idee zurückgekehrt, den zweiten Kondensor in Gestalt einer Kappe über den schwachen Kondensor zu stülpen und hat dann diese Konstruktion dadurch verbessert, daß er die Tischöffnung von unten aushöhlt und den Kondensor von oben abrundet. Auf diese Weise läßt sich die Überstülpung schon bei sehr geringer Senkung des Polarisators ermöglichen. Auch W. und H. Seibert haben den Polarisator mit einem dreifachen Kondensor versehen, dessen obere Linsen durch Umkippen ausgeschaltet werden können (154). Eine bequeme Drehung des Polarisators schlägt A. Johannsen vor (96).

Mikroskope mit gleichzeitig drehbaren Nicols wurden anfangs in recht komplizierten Formen konstruiert, bei denen die Übertragung der Bewegung durch Zahn und Trieb erfolgte. Ausläufer dieser Konstruktionsidee kann wohl das Mikroskop von J. Hirschwald (89) bezeichnet werden. Auch das Polarisations-Mikroskop-Polymeter von R. Brunnée (180) ist in diese Gruppe zu stellen, die in diesem Polymeter wohl ihren am wenigsten geglückten Typus erhalten hat. Dank der Mitarbeit von E. Sommerfeldt (163), FR. E. WRIGHT (196, 197, 198), DE SOUZA BRANDÃO UND C. LEISS (120, 122) haben diese Mikroskope mit drehbaren Nicols wesentliche Vereinfachungen erfahren, nachdem man sich einmal davon überzeugt hatte, daß der Synchronismus dieser Polarisatorendrehung durchaus nicht von sehr hoher Präzision zu sein braucht, und daß also diese Bewegung durch ein vorübergehend anzubringendes einfaches Stangenwerk leicht erreicht werden kann. Auch verfolgt diesen Gedanken ein nach Angaben des Referenten bei R. Winkel in Göttingen in Arbeit befindliches Mikroskop (184).

Empfindliches Gipsblatt und Gipskeil oder Wright'schen Quarzkeil bringt A. Johannsen in ein und denselben Schieber durch eine Lücke getrennt nebeneinander an und legt diese Platte in den bekannten Schlitz über dem Objektiv (96). D. J. Makony (133) schlägt vor, die Flächen beim Quarzkeil schief zur c-Achse zu schleifen, um dadurch eine geringer doppelbrechende keilförmige Platte zu erhalten, bei der man am scharfen Ende tiefer in die grauen Töne der I. Ordnung hinuntersteigen kann.

In der Konstruktion der Objektive sind, wenn etwas zurückgegriffen werden darf, höchst bemerkenswerte Verbesserungen zu erwähnen. Früher gab es nur sogenannte achromatische Objektive, die nach dem Stand der jeweiligen Technik etwa für zwei Farben des Spektrums achromatisiert und durch ein systematisches Taxtverfahren zu der Herstellung aplanatischer Bilder gebracht worden waren. Die besten Typen dieser achromatischen Objektive, wie sie aus den Händen

einiger geschickter Fabrikanten hervorgingen, erfüllten die von Abbe (2) für gute Mikroskopobjektive aufgestellte Sinusbedingung in bewundernswert exakter Weise. Später kam Abbe mit seinen für drei Linien des Spektrums achromatisierten Objektiven, die er bekanntlich Apochromate nannte (3), und die zuerst 1884 in der optischen Werkstätte von C. Zeiss in Jena hergestellt und mit der Zeit als unerreicht anerkannt wurden. Diese Zeiss'schen Apochromate werden oft, meistens allerdings nur dem Namen nach, kopiert. Im Winter 1892/93 - nach brieflicher Mitteilung - hat dann die Firma R. WINKEL in Göttingen Objektive konstruiert, die sie zuerst auch Apochromate, später aber, seit der Veröffentlichung im Katalog von 1902 zum Unterschied von den Abbe'schen-Konstruktionen, Fluoritsysteme gnannt hat. Man muß die Winkelschen Fluoritsysteme neben den Zeiss'schen Apochromaten als Objektive von besonderer Güte hervorheben. - Die Leistungen der besten modernen Objektive lassen sich, wenn sie mit den ihnen zukommenden Okularen kombiniert werden, etwa folgendermaßen kurz charakterisieren. Bei den Apochromaten haben die Bilder keine Farbenränder, aber etwas Nebel; bei den Fluoritsystemen haben sie etwas farbige Ränder, sind jedoch frei von Nebel; und bei den gewöhnlichen Achromaten zeigen die Bilder verhältnismäßig viel farbige Ränder und viel Nebel. Übrigens werden diese Unvollkommenheiten nur dem sehr geübten Auge und auch nur bei sehr empfindlichen Objekten wahrnehmbar. Ein System, das weder den kleinen Fehler der Apochromate noch den der Fluoritsysteme enthielte, und welches man dann als Fluoritapochromat bezeichnen könnte - wenn auch die Apochromate schon Flußspatlinsen enthalten — ist bis jetzt noch nicht durchgerechnet und konstruiert worden.

Zur Messung der Apertur der Objektive verwendet Fr. E. Wright an Stelle des Abbe'schen Apertometers eine von 10° zu 10° in Breitenkreise geteilte Glashalbkugel mit bekanntem Brechungsindex, die er mit der gewölbten Fläche in die Tischöffnung des Mikroskops legt und die er bei Bestimmungen an Immersionssystemen durch eine Flüssigkeit mit dem Objektiv verbindet (199 S. 175). Für Trockensysteme genügt eine mit richtig dimensionierten Kreisen versehene Aperturscheibe von W. Volkmann (181), auf die man die Mikroskopobjektive passend einstellt. Im Heidelberger Institut wird seit langem ein passend geteilter und mit Schiebern versehener Querstab auf der Fokometerbank als Apertometer verwendet.

Die Okulare haben mehrfache Spezialisierung für unsere Zwecke erfahren. Zur Vermeidung der Beseitigung des Okulars bei der Beobachtung der Achsenbilder nach Lasaulx konstruierte Fr. E. Wright einen Spiegelschieber (188), der das Interferenzbild seitlich vom Okular, also ohne dessen Entfernung, beobachten läßt. Zur genauen Ausmessung der Achsenbilder hat Fr. E. Wright (189, 190) ein Doppel-

schraubenmikrometerokular konstruiert, mit dem er jeden Punkt im Gesichtsfeld des Konometers nach rechtwinkligen Koordinaten festlegen kann. Bei sehr dünnen und schwach doppelbrechenden Präparaten benutzt man besser an Stelle des sehr fein geteilten Doppelschraubenmikrometers eine kreuzweise gravierte Okularskala (183 S. 341, 196, S. 423). Gleichen Zwecken kann das J. Hirschwald'sche Planimeterokular (89) dienen, wenn es auch ursprünglich zum Ausmessen der Mineralmengen in Dünnschliffen bestimmt war.

An Stelle der Becke'schen Anordnung zur Ausmessung der Achsenbilder hat H. Tertsch das Okular mit einer kleinen Mattscheibe versehen (175), auf der das Achsenbild nach Amici-Bertrand entworfen und abgezeichnet wird. Zur besseren Abblendung kleiner Objekte bei Anwendung der Lasaulx-Methode hat E. Sommerfeldt an Stelle des Czapski'schen Okulars mit Irisblende einen Doppelschieber gesetzt, der seine Öffnung der jeweiligen Form des Kristalldurchschnitts besser anpassen kann (164). 1910 hat Fr. E. Wright diesen Gedanken wieder aufgenommen (196 S. 412).

Okulare mit Kompensatoren zur Bestimmung der Doppelbrechung sind verschiedentlich konstruiert worden. 1905 beschrieb J. W. Evans ein Okular mit einem Doppelquarzkeil, bei dem die beiden Keile in der äußeren Form, also in bezug auf brechende Kante und deren Winkel durchaus parallel nebeneinander liegen, in der kristallographischen Orientierung aber um 90° verdreht sind (48). Ein in 45°-Stellung befindliches Mineralkorn zeigt seine Interferenzfarbe durch den einen Keil erhöht und durch den andern erniedrigt. In dem Subtraktionskeil erscheint ein schwarzer Streifen, dem gegenüber in dem Additionskeil eine Farbe liegt, die dem doppelten Gangunterschiede des Blättchens entspricht. 1906 konstruierte H. SIEDENTOPF sein Okular mit Quarzkeilkompensator (157), das eine Verbesserung sowohl der Amann'schen Konstruktion von 1894, als auch der Leiss'schen von 1895 darstellt. Der Siedentopf'sche Kompensator, der in drei Ausführungen von Ordnung 0-2, 2-8 und 8-39 reicht, gibt die Gangunterschiede direkt an, und zwar lassen sich dieselben auf 0.1  $\mu$  genau ablesen und auf 0.01  $\mu$  sicher schätzen. Fr. E. WRIGHT hat verschiedene Doppelquarzkeile beschrieben (191), mit denen er die Empfindlichkeit zur Erkennung der Gangunterschiede steigert. Nach brieflicher Mitteilung ist der 1908 beschriebene und in seinen "Methods" S. 139 abgebildete Doppelkeil anders zu orientieren. Es sollen gleichsam zwei Babinet'sche Kompensatoren nebeneinander liegen, bei denen aber die keilförmigen Teile in ihrer Schneide um 180° gegeneinander gedreht sind. Dies wäre dann wohl der v. Chrustschoff-Babinet'sche Kompensator. Ein anderer Doppelkeil (191 S. 377, 198 S. 586) benutzt die Rotationspolarisation des Quarzes um nach dem Prinzip der Bertrand'schen Platte empfindliche Farben nebeneinander zu legen. Ein solcher Halbschattenanalysator wurde schon vor längerer Zeit von Macé de Lépinay (132) angegeben, im übrigen aber für nicht sehr zweckmäßig befunden. Ein anderes Okular von Fr. E. Wright (191 S. 375), das ebenfalls dem Zweck der genauen Bestimmung der Auslöschungsschiefe dient, enthält zwei kleine Glan-Thompson'sche Prismen, die um einen Winkel in ihren Azimuten gedreht werden können. Äußerst empfindliche Okulare zur Ermittlung von sehr kleinen Gangunterschieden geben D. D. Brace (19) und J. Königsberger (105) an. D. D. Brace wählt sehr dünne Glimmerblättchen mit kreuzweiser Orientierung und legt sie nebeneinander in die Fadenkreuzebene. Bei sehr geringen Gangunterschieden werden die tiefgrauen Farben dieser Glimmer in der Subtraktionslage fast auf absolutes Dunkel herunter kompensiert, während in der Additionslage ein um so deutlicheres Grau übrig bleibt, je intensiver die Beleuchtung ist. Mit einem solchen Okular erkannte Brace noch Gangunterschiede von 6 · 10 - 5 \(\lambda\), während Königsberger mit dem gleichen Okular die immerhin noch sehr bedeutende Empfindlichkeit bis auf  $3 \cdot 10^{-4} \lambda (\frac{1}{3000} \lambda)$  beobachtete. J. Königsberger kreuzt dann paarweise vier sehr dünne Glimmerblättchen und steigert dadurch die Empfindlichkeit auf das mehrfache. Am weitesten treibt er diese Empfindlichkeit mit einem Babinet-Biot'schen Kompensator mit homogenem Gesichtsfeld, mit dem er noch Gangunterschiede von 1/10000 \lambda messen konnte. Durch Kombination seines Glimmerokulars mit dem Kompensator konnte Königsberger den Phasensprung bei anisotropen Erzen erkennen und messen. Wie mit Hilfe der Savart'schen Platte diese Doppelbrechung an Metallen oder Erzen zu bestimmen ist, hat ebenfalls Königsberger gezeigt (106). Andere Halbschattenvorrichtungen wurden von S. NAKAMURA (136), M. BEREK (12) und V. BIER-NACKI (15) beschrieben. W. W. NIKITIN (137) benutzt zur Messung des Gangunterschiedes das Verfahren, das Biot schon 1824 bei seinem Drehquarz zur Ermittlung des Charakters der Doppelbrechung angegeben hat. Vorrichtungen zur Beobachtung der Airy'schen Spiralen in einachsigen, wie in zweiachsigen Kristallen, sowie zur Messung der Zirkularpolarisation gab C. Leiss an (117). Zur Herrichtung des Mikroskopes für stauroskopische Messung schlug E. Sommerfeldt Gipszwillinge an Stelle der bekannten Spaltblättchen von Anhydrit vor.

Ein Okularmikrometer mit sehr bequem auch bei Dunkelfeldbeleuchtung abzulesender Skala ist das von C. Metz (134) konstruierte Stufenmikrometerokular. Ein Zeigerdoppelokular für 2
Beobachter, das beim Unterricht sicherlich weite Verwendung finden
wird, hat L. Edinger konstruiert (45). Ein einfaches Zeigerokular
und die Verbindung dieses Okulars mit einem Pantographen (176) gab
G. C. VAN WALSEM an (177). Ein fluoreszierendes Okular mit Uranglasplatte stellt R. Fuess her (51).

Von polarisierenden Prismen sind keine wesentlichen Neukonstruktionen erschienen, es sei denn, daß man die Ergänzung von W. v. IGNATOWSKY (94), die F. LIPPICH schon einmal vorgeschlagen hatte (131), als eine solche betrachten will. Hiernach versieht man die zu Polarisationszwecken dienenden kleineren Nicols mit einer seitlich polierten Fläche und kittet ein Glasprisma auf, um die ordentlichen Lichtstrahlen austreten zu lassen und ihre Heizwirkung oder ihren depolarisierenden Einfluß zu verringern. Rein fabrikatorisch ist sonst ein Fortschritt insofern zu verzeichnen, als die dreiteiligen Ahrensschen Prismen jetzt öfters so vollkommen hergestellt werden, daß sie bei den zur subjektiven Beobachtung dienenden Mikroskopen wenigstens als Polarisatoren und bei den Projektionsapparaten auch als Analysatoren sehr gute Verwendung finden können. Diese Ahrens'schen Prismen lassen sich bekanntlich erheblich billiger herstellen als die GLAN-THOMPSON'schen Prismen von gleichem Querschnitt.

Die von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (161) 1903 begründete Ultramikroskopie hat zwar für uns Mineralogen noch nicht die Bedeutung wie für andere mikroskopische Gebiete gewonnen, indessen mag dies in Zukunft mit dem Ausbau der Mineralogie der Gele wohl anders werden. Zur Einführung empfiehlt es sich, die Siedentopf'schen Abhandlungen aus den Jahren 1909 (158) und 1912 (159, 160) zu lesen. worin auch ausführliche Literaturangaben zu finden sind. Eine Übersicht über die Auswahl der Apparate gibt Druckschrift Mikro 308 von C. Zeiss, wo nur zu bemerken wäre, daß man die großen SCHUCKERT'schen Bogenlampen durch kleinere Lampen mit horizontaler positiver Kohle ersetzen kann. Auch von anderen Optikern werden jetzt diese Ultramikroskope im allgemeinen nach den Zeiss'schen Prinzipien gebaut.

Das metallographische Mikroskop, das zur Untersuchung von undurchsichtigen Körpern im reflektierten Lichte dient, hat eine erste wesentliche Verbesserung durch Le Châtelier erfahren (109), als er vorschlug, die Präparate von unten her durch einen gebrochenen Tubus mit total reflektierenden Prismen zu beobachten und auch ähnlich zu beleuchten. Nach diesem Prinzip kann man beliebig geformte Stücke, die an irgendeiner Stelle eben poliert sind, ohne weitere Justierung mit der Fläche nach unten auf den Tisch legen und beobachten. Die Le Châtelier'schen Instrumente werden von der metallographischen Anstalt von P. F. Dujardin & Co. in Düsseldorf, Rathausufer 16, vertrieben. Eine andere konstruktive Anordnung, die von E. Leitz (126) ausgeführt wird, hat W. v. Ignatowsky an-Auch baut C. Reichert nach den Angaben von gegeben (93). O. Heimstädt Mikroskope für diese Zwecke (74). Über verschiedene Varianten dieser Beobachtungsmethode unterrichten mehrere Referate

von E. Sommerfeldt in der Z. f. wiss. Mikr. 27 (1910), 443—447; 28 (1911), 76—78, und von E. Wychgram (208). Wie wichtig es für die Erhaltung scharfer metallographischer Mikrophotographien ist, die Apertur der aufnehmenden Objektive nicht zu beschränken und daher an Stelle des Zeiss'schen Vertikalilluminators eine dünne Glasplatte dicht oberhalb des Objektivs unter 45° gegen die Mikroskopachse zu setzen, hat C. Benedicks (11) erläutert und an vorzüglichen Photographien demonstriert.

Heizmikroskope wurden verschiedentlich neu konstruiert. O. Lehmann hat die zahlreichen Verbesserungen an seinem "Kristallisationsmikroskop" zusammenfassend dargestellt (113). C. Doelter's elektrisches Heizmikroskop (38, 39, 40, 41), bis zu 1600° reichend, wird von C. Reichert (147) angefertigt. Einfache Vorrichtungen nach F. Rinne für hohe Temperaturen und nach H. E. Boeke für tiefe Temperaturen (16) werden von R. Fuess gebaut (53). A. L. Day und Fr. E. Wright haben das Doelter'sche Modell mannigfach zweckmäßig umgestaltet (193, 34). Die von F. Jentzsch konstruierten elektrischen Heizapparate für Mikroskope (Zeitschr. f. wiss. Mikr., Bd. 27, 1910, S. 259—264) werden von E. Leitz ausgeführt.

Unter den photographischen Stativen für Mikroskope sind besonders die zu empfehlen, die wie bei dem Ries'schen Apparat (148) eine weit ausziehbare Kamera besitzen und sowohl horizontale wie vertikale Aufnahmen gestatten. Solche Stative werden einfach und doch zweckmäßig von R. Winkel gebaut und von ihm in einem Verzeichnis (183) eingehend beschrieben. Manche Einzelheiten über ähnliche Konstruktionen anderer Firmen findet man in dem Sammelreferat von E. Wychgram (207). Auch der mikrophotographischen Vorrichtungen für metallographische Mikroskope, wie sie von C. Reichert (147) und E. Leitz (126) gebaut werden, sei hier gedacht. Eine Kamera für stereoskopische Aufnahmen beschrieb C. Leiss nach Angaben von W. Scheffer.

# Konometer (Achsenwinkelapparate).

Zur Auswertung der Achsenbilder im Mikroskop nach der Amici-Bertrand'schen Methode sind schon in dem Abschnitt über Okulare verschiedene Verbesserungen angegeben worden. Hier sei nur noch erwähnt, daß E. Sommerfeldt eine Meßskala in die untere Fokalebene des Kondensors bringt (164), ähnlich wie H. Lenk solche Skalen in die obere Brennebene des Objektivs zu legen pflegt (128). Die bekannte Methode der Verwendung des Websky-Fuess'schen Goniometers als Konometer hat de Souza-Brandão (169) 1908 ausführlicher beschrieben, als es für Mineralogen bei deren weitgehendem Verständnis für die

Einzelheiten solcher Apparate erforderlich gewesen wäre. Zweckmäßigerweise verwandelt er auch das verkleinernde Fernrohr des Fuessschen Goniometers Modell II durch eine zwischen die beiden Objektivgläser einschiebbare Linse in ein auf den Kristall einstellbares Mikroskop. Bezüglich des nun wohl ziemlich verbreiteten Wülfing'schen Konometers sei bemerkt, daß die verschiebbare Hilfslinse nicht immer richtig von R. Fuess hergestellt wurde (204), und daß daher bei manchen Instrumenten die Veränderlichkeit der Fernrohrvergrößerung nicht weit genug, d. h. nicht von ½ bis auf 2 durchgeführt werden kann. Einen Erhitzungsapparat für dieses Konometer baute F. Rinne (102 b).

#### Totalreflektometer.

G. F. HERBERT SMITH hat die kleinen Bertrand'schen Handtotalreflektometer optisch und konstruktiv verbessert (81,83). Der Justierung des Abbe-Pulfrich'schen Totalreflektometers widmet Fr. E. Wright sehr bemerkenswerte Betrachtungen (192). Er sagt, daß die für wissenschaftliche Forschungen bestimmten Instrumente, bei denen es sich um Drehung von Instrumententeilen und um die Lage der Drehachsen zueinander handelt, nicht, wie es vielfach geschieht, von den Verfertigern absichtlich so konstruiert werden sollen, daß die Justierung nur in der Werkstatt erfolgen kann, und auch die Kontrolle der Justierung von seiten des Benutzers unmöglich gemacht wird. Durch solche prinzipiellen Konstruktionsfehler wird der Beobachter zu der Annahme verleitet, daß das Instrument nicht nur richtig aus der Werkstatt hervorgegangen sei, sondern sich auch durch den Transport oder durch das allmähliche Schwikden von mechanischen Spannungen nicht geändert habe. Dies führt zu Täuschungen über das Maß der erreichten Genauigkeit. Mit der Justierung lernt der Beobachter am besten die Leistungsfähigkeit seines Instrumentes und die damit inne zu haltenden Fehlergrenzen kennen. - Neukonstruktionen größerer Modelle von Totalreflektometern sind seit dem Erscheinen der in der Einleitung genannten Werke nicht erfolgt.

#### Photometer.

Zur Messung der Lichtabsorption in festen Körpern wird man sich am besten des von J. Koenigsberger in seiner Habilitationsschrift 1900 beschriebenen Mikrophotometers bedienen, das auch im Prinzip in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 21 (1901), S. 59 und mit guter Abbildung im gleichen Band S. 129—133 erklärt ist.

#### Chromoskop.

L. Arons hat einen von ihm Chromoskop genannten Apparat konstruiert, der jede Farbmischung zahlenmäßig festzulegen erlaubt (7, 8). Er besteht aus sieben parallel zur Basis geschliffenen Quarzplatten von ½, ½, 1, 2, 4, 8, 8 mm Dicke, die zwischen zwei drehbaren Polarisatoren liegen und sich durch Ein- und Ausschieben nach ¼ mm aufsteigend kombinieren lassen. Zwar werden sich rein theoretisch nicht alle Farben durch ein solches Chromoskop wiedergeben lassen, schon aus dem Grunde nicht, weil die Vernichtung und Schwächung durch die Polarisatoren nach einer gewissen Periodizität erfolgen muß und daher nicht jede gesetzlose Mischung erzeugt wird; indessen ist sicherlich die mit einem solchen Arons'schen Chromoskop herzustellende Zahl von Farben außerordentlich groß und jede Farbe eindeutig durch Quarzdicke und Polarisationswinkel definiert. Der Apparat wird von Schmidt & Haensch in Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16, gebaut.

Im Anschluß an diese Bestrebungen zur Bestimmung von Farben sei des Code des couleurs von P. Klincksieck und Th. Valette (102a) gedacht, der die schon solange vergriffene Radde'sche Farbenskala ersetzen mag. In diesem Werkchen sind zunächst sechs Grundfarben, Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett, und ihre Zwischenfarben, Rotorange, Orange-gelb usw., also im ganzen zwölf Farben unterschieden, die dann nochmals durch Übergangsfarben verdoppelt und durch Abtönung nach hell und dunkel im ganzen auf 720 Farbtöne ausgedehnt sind.

# Lichtquellen.

Die Lassar'sche Mikroskopierlampe für Petroleumlicht wird heutzutage wohl nur noch selten gebraucht. Dieselbe Konstruktion für Gasglühlicht ist aber immer noch zu empfehlen (50). Sehr zweckmäßig ist die von Tine Tammes zuerst 1901 (173) konstruierte und dann 1912 (174) verbesserte Mikroskopierlampe mit kleiner elektrischer Glühbirne, deren etwas gelbliches Licht durch Blaufilter der Tageslichttönung ähnlich gemacht wird. Fr. E. Wright (194) hebt die mit Tageslicht fast identische Beleuchtung seiner ebenfalls mit Blaufilter versehenen Acetylenlampe hervor. Ähnliches darf von der Zeiss'schen Gasglühlampe Nr. 19910 mit Invertbrenner und von der sehr lichtstarken Nernst-Mikroskopierlampe Nr. 19950 gesagt werden. Bogenlicht wird man beim gewöhnlichen Mikroskopieren selten anwenden, sonst kämen neben den von den verschiedensten Firmen nunmehr vertriebenen kleinen sogenannten Liliput-Bogenlampen besonders auch die Ewon-Lampen des Systems Gustav Geiger in München mit oder

ohne Scheinwerfer in Frage. Diese Lampen sind auch zu photographischen Zwecken besonders geeignet, weil die Führung der Kohlen nicht durch Ketten, sondern durch ein zwangläufig verbundenes störungsfrei arbeitendes Hebelsystem erfolgt (185). — Bei den modernsten Bogenlampen liegt die Achse der positiven Kohle in der Richtung der Lichtausbreitung, während die negative Kohle einen spitzen Winkel mit der positiven Kohle bildet. Der Krater bleibt bei richtiger Strombelastung unverdeckt von der negativen Kohle und die Lichtausnützung ist daher eine denkbar günstige. Unter den automatisch regulierenden Gleichstrombogenlampen dieses Typus zeichnen sich die von Wilhelm Weule in Goslar durch sicheres Funktionieren aus. Man kann ein und dasselbe Lampenmodell mit Stromstärken von 5—30 Ampères belasten — immer bei etwa 70 Volt Spannung — und bei jeweilig passenden Kohlenstiften Licht von etwa 700 bis über 11000 Kerzenstärken erhalten.

Goniometerlampen. De Souza-Brandão hat eine Gasglühlampe mit einem Fuß des Goniometers fest verbunden (169, 53) und das ganze Goniometer auf einen drehbaren Untersatz gestellt, um die Ablesung der Nonien bequemer ausführen zu können. Nernstlampen und Acetylenlampen sind ebenfalls für goniometrische Zwecke montiert worden (195, 119). Die Wulffsche Spiegelvorrichtung an Stelle der kleinen Glühlampe bei dem Fedorow'schen Theodolitgoniometer ist in der deutschen Literatur zuerst 1904 erwähnt worden (171).

Monochromatische Lichtquellen. Strahlenfilter zur Erzeugung monochromatischen Lichtes sind immer noch verbesserungsfähig. Die bei der Dreifarbenphotographie angewandten Lichtfilter kommen bei quantitativen optischen Bestimmungen nur teilweise in Frage (166). Farbgläser mit ganz bestimmten Durchlässigkeitskoeffizienten für das sichtbare und das ultraviolette Spektrum werden von SCHOTT & GEN. in Jena (153) hergestellt. Bei Benutzung monochromatischer Flammen wird das Verfahren von Wright (195) für Lithion- und Thalliumlicht sicherlich Vorteile bieten. Er füllt einen kleinen Platintiegel mit dem betreffenden Salz, läßt einen Docht aus feinen Platindrähten herausragen, bringt diesen in den heißesten Teil des Bunsenbrenners und nähert den Tiegel nur so viel der Flamme, daß das Salz flüssig bleibt. Für intensives Natriumlicht wüßte ich für unsere Zwecke immer noch keine bessere Vorrichtung anzugeben, als 2 bis 3 mm dicke Sodaperlen (nicht Kochsalz) an sehr dünnen Platinschlingen zu verdampfen. Die Beckmann'schen Brenner (10), die das färbende Salz durch Zerstäubung einer Lösung zugeführt erhalten, sind in ihren einfachen Ausführungen besser geeignet für Spektraluntersuchungen als für intensive Beleuchtungen.

Quecksilberlampen. An Stelle der Geissler'schen Röhren sind die zuerst von L. Arons angegebenen Quecksilberlampen gebaut

worden (4, 5), die sich durch ihre zahlreichen Lichtarten und ihre große Intensität auszeichnen. Um die Verbesserung dieser Lampen haben sich außer dem Erfinder noch besonders E. Gumlich (68, 69) und H. Siedentoff (156) verdient gemacht. Auch ist die Quarzglas-Quecksilberlampe, wie sie von W. C. Heraeus in Hanau a. M. hergegestellt wird, für Kollimatorbeleuchtung zu empfehlen. Diese Lampen werden entweder mit reinem Hg oder mit einem Amalgam aus Hg, Pb, Bi, Zn, Cd gefüllt und geben dann die entsprechenden z. T. ultravioletten Spektrallinien (6). Eine Quecksilberbogenlampe von Ch. Fabrund A. Pérot wird von R. Müller-Uri in Braunschweig vertrieben.

Monochromatoren werden jetzt oft mit dem von Abbe schon 1870 angegebenen Prisma mit konstanter Ablenkung versehen (1). Die Eigenschaften dieses Prismas wurden von Abbe in ganz allgemeiner Form abgeleitet ohne Beschränkung auf einen bestimmten Ablenkungswinkel. Dieses Prisma ist lange unbeachtet geblieben und wie es scheint auch vom Erfinder nicht richtig eingeschätzt worden. Die Wirkungsweise kann man auf drei aneinander gelegte Prismen zurückführen, die aber tatsächlich aus einem einzigen Stück Glas bestehen. Zwei von diesen Prismen sind 30 grädig und werden jedes für sich wie im Falle der senkrechten Inzidenz, beide zusammen wie im Falle der Minimalablenkung durchstrahlt. Das dritte Prisma wirkt durch Totalreflexion wie ein Spiegel. H. Goltsch hat dieses Prisma 1882 (Rep. d. Phys. 18 (1882), 188-190) für eine Ablenkung von 60° und Pellin und Broca haben es 1899 (144) für eine Ablenkung von 90° in ihren Monochromatoren oder Spektralapparaten verwendet. In dem "Hilger wavelength spectroscope", Modell 1907 (87), wird es ebenfalls benutzt. Auch die Wülfing'schen kleinen und großen lichtstarken Monochromatoren werden jetzt mit diesem Abbe'schen Prisma von 90° konstanter Ablenkung gebaut (52), während bei einem nach W. Voigt benannten Monochromator ein solches Prisma von 60° Ablenkung Verwendung findet (54 a). Das letztere Instrument ist als Monochromator für mineralogische Zwecke etwas lichtschwach, dagegen als Spektroskop von guter auflösender Kraft. H. Du Bois ließ einen lichtstarken Monochromator mit gerader Durchsicht von Schmidt & Haensch in Berlin bauen (43).

Monochromatoren für ultraviolettes Licht. Für Prismen und Linsen kommen nur Quarz und Steinsalz zur Anwendung. Bei den Prismen macht man sich von der zirkularen Doppelbrechung des Quarzes frei, wenn man nach Straubel das symmetrisch zur c-Achse geschliffene v. Lang'sche Prisma halbiert und in einem Autokollimationsspektroskop verwendet (172). Frei von Doppelbrechung ist auch ein anderes Straubel'sches Prisma, das nach dem Prinzip der Abbe'schen Prismen mit 60° konstanter Ablenkung gebaut ist, aber aus zwei rechtwinkeligen 30°-Prismen aus Quarz besteht, von

denen die größere Kathete des kleineren Prismas mittels eines Tropfens Glyzerin an die kleinere Kathete des größeren Prismas angelegt ist. Die optischen Achsen des Quarzes sind in den beiden Prismen senkrecht zueinander orientiert und heben dadurch die doppelbrechende Wirkung auf. Für 90° Ablenkung wird ein solcher UV-Monochromator von C. Leiss (123) in den Handel gebracht. Über die neuen UV-Filterlampen (110, 111, 112, 186, 187) wird man sich am schnellsten durch die Druckschrift Mikro 287 der Zeißwerke orientieren. Als Lichtquelle benutzt man hier kleine Bogenlampen mit "Eisenkohlen" und zur Absorption des sichtbaren Lichtes Küvetten aus Blau-Uviolglas, gefüllt mit Lösungen von Kupfervitriol und Nitrosodimethylanilin.

## Projektionsapparate.

Makroskopische Projektionsapparate für diapositive oder sonstige größere Objekte wurden mehrfach konstruktiv verbessert. Es würde zu weit führen, alle Typen hier aufzuzählen, da sich die Grundgedanken immer wiederholen. Mechanisch am weitesten ausgebaut ist der C. Kaiserling'sche Apparat (99), der von E. Leitz (127) angefertigt wird und durch eine ganze Reihe von mechanischen Einzelheiten den Übergang aus der diaskopischen in die episkopische und in die mikroskopische Projektion schnell auszuführen gestattet. Auch C. Zeiss hat seine großen Typen in weitgehender Weise den mineralogischen und petrographischen Bedürfnissen angepaßt. Ein vom Referenten konstruierter Apparat, bei dem besonders die Mikroprojektion im parallelen polarisierten Licht und auch die Projektion im konvergenten Licht gut auszuführen ist, wird von R. Winkel gebaut (206). Projektionsapparate nach L. Edinger (44), die sich zur Demonstration im kleinen Kreise und auch zum Abzeichnen der Bilder vorzüglich eignen, werden ebenfalls von R. Winkel (128b), ferner von E. Leitz (127), W. & H. Seibert (154) und von anderen Firmen verfertigt.

#### Sklerometer.

EGON MÜLLER bestimmt die Härte mit seinem Rotationssklerometer (135), indem er durch ein schnell rotierendes Rädchen in den betreffenden Kristall Furchen einschneidet und deren Größe aus dem Gewichtsverlust bestimmt. T. A. JAGGAR konstruierte ein Mikrosklerometer (95), mit dem er durch eine rotierende Diamantspitze die Bohrtiefe als Maß der Härte einer Substanz feststellt. V. Pöschl hat das Seebeck'sche Sklerometer mit einem Mikroskop verbunden, um Breite und Tiefe der entstehenden Furchen genau messen zu können (146).

B. Halle baute für das Toula-Rosival'sche Abnutzungsverfahren eine automatisch arbeitende Maschine (70). Sehr interessante Resultate erhielt P. J. Holmquist bei einer Modifizierung des Toula-Rosivalschen Verfahrens, bei dem er den Gewichtsverlust nicht nur der Probestücke, sondern auch der Schleifscheiben ermittelte. Aus dem Verhältnis dieser Gewichtsverluste gewinnt er Anhaltspunkte für das Verhältnis der Härten von Probestück und Schleifscheiben. Diese glückliche Versuchsanordnung läßt auch ohne feinere Apparatur, also beim Schleifen aus freier Hand, ausgezeichnete Resultate erhalten. A. L. Parsons baute sein Instrument nach dem Seebeck'schen Prinzip, ließ aber den Druck der Spitze nicht durch ein Gewicht, sondern durch eine Feder ausüben (143). Dieses neue Sklerometer wird von P. Stoë, Inhaber F. Rheinheimer, in Heidelberg gebaut.

## Schleifapparate.

Zum Schleifen und Polieren orientierter Flächen ist von G. Wulff 1902 (201a, S. 22) eine Vorrichtung angegeben worden, die er 1911 (203) abgebildet und genauer beschrieben hat. Die Methode besteht darin, daß man die anzuschleifende Fläche parallel zum horizontalen Teilkreis des Theodolitgoniometers (System Czapski) stellt und über den Kristall in dieser Lage, zunächst ohne Verbindung mit ihm, eine kleine Glasplatte ebenfalls genau parallel zum horizontalen Teilkreis legt, was mit Hilfe des Theodolitgoniometers leicht möglich ist. Verkittet man alsdann die Platte mit dem Kristall, ohne in ihrer gegenseitigen Lage das geringste zu verändern, so kann man mit dem bekannten Apparat zum Planparallelschleifen eine der gewünschten Fläche parallel liegende erhalten. Im Prinzip hiervon nicht allzu sehr abweichend ist das von O. Grosspietsch (67) angegebene Verfahren, das sich ebenfalls den Theodolitgoniometern anpaßt. Beiden Verfahren haftet der Mangel an, während des Arbeitens und bei den zum Teil recht heiklen Operationen keine Kontrolle über die Lage der angeschliffenen Fläche ausüben zu können. Der Wülfing'sche Schleifapparat (N. J., 1901, II, S. 1-22) würde sich dem Theodolitgoniometer (System Czapski) einfacher anpassen lassen. Zum Polieren von Metallen und Erzen beschreibt J. Koenigsberger eine Maschine (104). Eine andere automatische Schleif- und Schneidemaschine des Referenten, die seit 1908 im Heidelberger Institut benutzt wird, stellt R. Winkel her (184). Bei dieser letzteren Schleifmaschine handelt es sich um die Herstellung von Prismen mit sehr scharfen Kanten und mit vollkommen ebenen Flächen. Ein Schleifgoniometer etwa nach Art des Tutton'schen Instrumentes, aber der Theodolitmethode angepaßt, hat kürzlich V. Goldschmidt bei P. Stoë in Heidelberg bauen lassen (62). Einen einfachen und sehr preiswerten Kittofen zur Dünnschliffherstellung empfiehlt L. Henniges (75).

## Trennungsapparate.

Der Harada'sche Trichter, das Smeeth-Diller'sche und das Fouqué-Penfield'sche Trennungsgefäß ist von P. Vinassa de Regny (179, 141), E. CLERICI (22, 23), H. HARTLEY (73) und O. DREIBRODT (42) in den Dimensionen mehrfach abgeändert worden. In den diesbezüglichen Publikationen hätte wohl etwas mehr der Vorgänger gedacht werden können. A. Johnsen und O. Mügge ließen die Durchbrechung des unteren Glashahnes bei dem Harada'schen Trichter 10 mm weit ausführen, um die als Indikatoren verwendeten 4 mm großen Glaswürfelchen leichter entfernen zu können (98). G. Linck hat die Mügge-Johnsen'sche Glas-Indikatorenskala von 9 Stück auf 24 erhöht mit den Grenzen 2,240 und 3,555 (130), während V. Gold-SCHMIDT seine bekannte Skala nunmehr (63) auf die Zahl von 34 mit den Grenzen 2,060 und 3,295 bringt. — Ob bei den vielen Methoden zur spezifischen Gewichtsbestimmung mit schweren Lösungen oder mit Pyknometern die Jolly'sche Federwage, selbst in der verbesserten Ausführung von Ed. H. Kraus (107), häufig benutzt wird, erscheint fraglich. - Zur Trennung nach Korngrößen eignen sich ausgezeichnet die Seidenbeuteltuche, wie sie von der Schweizer Seidengazefabrik A. G., Zürich, zu erhalten sind. Diese Gaze werden in reicher Auswahl von 7 bis 77 Fäden auf den cm angefertigt. - Eine mit Elektromotor getriebene Pulverisiermaschine, wie sie im Laboratorium der U. S. G. S. benutzt wird, konstruiert die McKenna Brothers Brass COMPAGNY, Ltd., Pittsburg Pa.; sie wurde von W. F. HILLEBRAND (88. S. 47) beschrieben.

# Elektromagnete.

Der Fouqué'sche oder der in der Heidelberger Ausführung häufig nach Rosenbusch benannte Elektromagnet ist nun auch durch A. Chevallier und L. Vérain modernisiert worden (20, 21, 178). Der Strom wird der Lichtleitung entnommen und durch ein Amperemeter gemessen. Die Änderung der magnetischen Kraft erfolgt nicht nur durch Änderung des Polabstandes, sondern auch durch Einschaltung von Widerständen. Ein anderer durch die Lichtleitung betriebener und mittels eines kleinen Rheostaten in weiten Grenzen variabler Elektromagnet ist 1905 vom Referenten mit Unterstützung von Herrn Ingenieur Somborn gebaut worden und hat in den Instituten von Danzig, Darmstadt (Geologische Landesanstalt) und Heidelberg Verwendung ge-

funden. Eine genauere Beschreibung wird demnächst erscheinen. Um ein leicht transportables Instrument zu schaffen und dem Prospektor auf Reisen die Möglichkeit magnetischer Trennungen zu bieten, hat T. Crook das Magnetfeld eines permanenten Magneten durch verstellbare Polschuhe veränderlich gemacht (27, s. a. 25, 26, 28, 29).

# Elektrische Öfen.

Außer den schon erwähnten elektrischen Öfen für Mikroskope, Goniometer und Konometer sind besonders die Röhren- und Tiegelöfen von W. C. Heraeus in Hanau zu empfehlen (76). Die Verwendung der Röhrenöfen zu mineralanalytischen Zwecken hat M. DITTRICH beschrieben (35, 36, 37). Bei den Platinfolie-Röhrenöfen beträgt die erreichte Höchsttemperatur 1400°. Bei Platiniridiumheizdrähten kann man bis 1600° gehen. Eine elektrisch heizbare Bombe zur Ausführung von Gleichgewichtsuntersuchungen bis 1600° unter einem Gasdruck bis 150 Atm., bei genauer Messung der Temperatur und des Drucks, konstruierte H. E. BOEKE (17). Die Temperaturmessungen werden mit Thermoelementen ausgeführt, die aus Konstantandraht (58 Cu, 41 Ni, 1 Mn) und Kupferdraht oder aus Konstantandraht und Eisendraht zusammengesetzt sind. Hohe Temperaturen bis zu 1600° werden mit dem Le Châtelier'schen Platin-Rhodium-Thermoelement und die höchsten Temperaturen von 1600° bis 2000° mit einem iridiumhaltigen Heraeus'schen Thermoelement gemessen. Zur weiteren Orientierung über das Instrumentarium genauer Schmelzpunktbestimmungen wird man die Arbeiten am Carnegie Institut, insbesondere Publikation Nr. 31 (30) zu studieren haben. Es sei ferner verwiesen auf L. Day und J. K. Clement (31), W. P. WHITE (182a). L. DAY und R. B. SOSMAN (32, 33) und R. B. SOSMAN (167).

# Apparate zur Prüfung der Mineralien auf ihre Verwendbarkeit als Detektoren.

In der drahtlosen Telegraphie werden gewisse Mineralien als Wellendetektoren verwendet, deren Aufgabe darin besteht, die bei der Empfangsstation ankommenden Wechselimpulse der elektrischen Schwingungen in Gleichstromimpulse umzuwandeln und auch zugleich in der Impulszahl bedeutend herabzusetzen. G. Seibt (155) hat ein Instrumentarium zusammengestellt, das aus dem die elektrischen Schwingungen erzeugenden Sender und dem sie aufnehmenden Empfänger besteht, der sie dem Detektor zuführt. Die Prüfung auf Detektoreigenschaft des betreffenden Minerals geschieht durch ein Telephon.

# Kristallzüchtapparate.

G. Wulff hat (200, S. 508, 202) mit seinem rotierenden Kristallisiergefäß den einseitigen Einfluß der Schwerkraft auf den Habitus eines wachsenden Kristalles aufgehoben. Das etwa ½ l große Gefäß mit der ganz schwach übersättigten Lösung dreht sich in einer Stunde einmal um eine horizontale Achse. Der wachsende Kristall wird durch einen Draht in der Mitte des Gefäßes gehalten. Ein anderer von F. Krüger und W. Finke konstruierter Apparat ist bis jetzt erst in einer Patentschrift (Nr. 228 246, Klasse 12 c, Gruppe 2) erwähnt. Inhaber des Patents ist die Firma Goertz in Friedenau bei Berlin.

#### Chemisches Instrumentarium.

Es würde zu weit führen, hier die Fortschritte auf dem Gebiete des chemischen und insbesondere des analytischen Instrumentariums verzeichnen zu wollen, indessen sei bemerkt, daß mit der Nernst'schen Mikrowage die mikrochemische Analyse auch in quantitativer Richtung ausgebaut worden ist. In dem 1911 erschienenen Lehrbuch der Mikrochemie von F. EMICH (46, 47) wird man sich über dieses Gebiet orientieren können.

#### Zeichenutensilien.

Zeichentafeln nach E. A. Wülfing (205) für die Wulff'sche Methode der stereographischen Projektion bei Vorlesungsdemonstrationen werden von F. Krantz in Bonn ausgeführt; die Zeichnung wird hier auf einer matten Glastafel entworfen. Zum Einzelgebrauch und zum Zeichnen auf Pauspapier wurde diese Tafel von A. Johannsen (97) und F. Noll (140) auf kleines Format gebracht. A. F. Rogers entwarf einen Transporteur zur Bestimmung der Indizes der Kristallflächen (151). Transporteure für stereographische und gnomonische Projektionen wurden von V. Goldschmidt und Fr. E. Wright (64), sowie von A. Hutchinson (91) angegeben. W. W. Nikitin's (138) von R. Fuess (53) angefertigtes Halbsphäroid dient ebenfalls zur graphischen Lösung der bei der Theodolitmethode sich darbietenden Aufgaben. Es besteht aus einer etwa 20 cm großen Porzellanhalbkugel mit Meridianen und Breitenkreisen sowie passend verstellbaren Gradbögen. Kurvenlineale von einfacher und sehr anpassungsfähiger Konstruktion stellt W. H. HARLING als "Patent adjustable curve ruler" (72) her. Ausgezeichnete Schubleeren von hoher Präzision mit Ablesungsgenauigkeit auf 0,02 mm und Schätzung auf 0,01 mm werden von P. Roch in Rolle (Schweiz) angefertigt.

Beim Rückblick auf diese zahlreichen Erfindungen des letzten Jahrzehnts wird man bei aller durch den Raum gebotenen Kürze der Darstellung erkennen, daß auch auf diesem Gebiete die Samenkörner wissenschaftlicher Erfindungen überall liegen, und daß sie häufig an verschiedenen Orten gleichzeitig aufgehen. Eingedenk sowohl dieser Tatsache als auch der großen und recht zerstreuten Literatur schließe ich mit dem Wunsche, daß die Priorität einer Erfindung nicht durch allzuhäufige Wiederholung ihrer Publikation betont werde, und daß die glücklichen Gärtner ihre Keimlinge zuweilen etwas weiter ausreifen lassen möchten, bevor sie sie der Öffentlichkeit darbieten.

Bei der Abfassung des vorstehenden Referates habe ich mich der umsichtigen Assistenz des Herrn Dr. T. J. Woxno erfreuen dürfen. Ich fühle mich verpflichtet, ihm für seine Mitwirkung meinen lebhaften Dank auszusprechen.

Während des Druckes ist ein neuer Katalog von P. Stoë, Inhaber: F. Rheinheimer, Mechanische Werkstätte, Heidelberg, Landfriedstr. 6, erschienen, der besonders die V. Goldschmidt'schen Konstruktionen in neuester Form enthält.

# 3. Kristallographie.

# Die Struktureigenschaften der Kristalle.

Von

A. Johnsen, Kiel.

Mit 12 Figuren.

#### Inhaltsverzeichnis.

Einleitung (S. 94).

Spaltung (S. 95).

Geschichtliches (S. 95), Energie (S. 96), Lage der Spaltflächen (97), Verhalten polymorpher Substanzen (S. 99), Verhalten isomorpher Körper (S. 99).

Translation (S. 100).

Geschichtliches (S. 100), Energie (S. 101), Lage der Translationsflächen. Absonderung (S. 102), Biegung und Torsion (S. 105), Flüssige Kristalle (S. 106), Schlag-, Druck- und Biegungsfiguren, Reißflächen, Ritzbarkeit (S. 107), Verhalten polymorpher Substanzen (S. 109), Verhalten isomorpher Körper (S. 109).

Einfache Schiebung (S. 110).

Geschichtliches (S. 110), Ellipsoidgesetz (S. 112), Maximum der Kippung (S. 115), Begriffe (S. 116), Symmetrie-Effekt (S. 118), Flächenänderung (S. 120), Energie (S. 125), Lage der Gleitflächen. Absonderung (S. 128), Kanäle (S. 131), Schlagfiguren, Reißflächen, Ritzfiguren (S. 132), Verhalten polymorpher Substanzen (S. 133), Verhalten isomorpher Körper (S. 134).

Beziehungen zwischen Spaltflächen, Translationsebenen und Gleitflächen (S. 135).

Symmetriegruppen der Struktureigenschaften (S. 137).

#### Einleitung.

Der Begriff "Struktur" bedeutet den Bau der Kristalle, schließt also die Annahme von diskreten Teilen oder von Inhomogenitäten im präzisesten Sinne dieses Wortes in sich. Wir konnten bisher die Struktur keines einzigen Kristalles direkt erkennen¹), vermuten aber, daß die Kohäsionseigenschaften der Kristalle unmittelbare Äußerungen gewisser Strukturen sind. Man hat daher die Kohäsionseigenschaften auch als Struktureigenschaften bezeichnet; ich rechne hierher die Fähigkeit vieler Kristalle zu Spaltung, Translation oder einfacher Schiebung, wodurch eine Freilegung ebener Flächen, der sogenannten Strukturflächen erfolgen kann. Dagegen setzen sich Ritzbarkeit²) (Hauy), Härte (H. Hertz) und Zerreißungsfestigkeit (W. Voigt) wahrscheinlich aus Eigenschaften der Kohäsion, der Elastizität und der Oberflächenspannung zusammen.

Die Verbindung der Molekularhypothese mit dem kristallographischen Rationalitätsgesetz hat bekanntlich zu 230 Anordnungen gleicher und gleichmäßig verteilter Molekeln geführt. Da hierbei auf jede der 32 Symmetrieklassen mehrere Molekelsysteme entfallen, so wird man, soweit nicht eine Anzahl jener Systeme rein physikalisch als unmöglieh erscheint, für jeden gegebenen Kristall zwischen mehreren Systemen zu entscheiden haben. Auch wären für jede Kristallart die Abstände der Molekeln sowie Größe, Form und Orientierung der letzteren zu ermitteln.

Für solche Entscheidungen werden obige Struktureigenschaften (Spaltung, Translation, Schiebung) vielleicht besonders ins Gewicht fallen; wenigstens wurden bisher nur dadurch bestimmte Molekelsysteme für bestimmte Kristalle trotz übereinstimmender Symmetrie als ausgeschlossen nachgewiesen, daß Mügge 3) ihre Unverträglichkeit mit bestimmten Schiebungen jener Kristalle dartat.

Im folgenden soll des beschränkten Raumes wegen nur über jene tatsächlichen Struktureigenschaften berichtet werden, während die Behandlung der hypothetischen Molekelsysteme und deren Beziehung zu den tatsächlichen Struktureigenschaften einem späteren Artikel vorbehalten bleiben muß.

¹) Ansätze hierzu sind vielleicht gegeben in einer Untersuchung von FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE über Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen (Sitzungsber. Kgl. Bayer. Akad. Wiss. München, 1912, S. 303, sowie in einer Arbeit von J. Stark über Zerstreuung von β-Strahlen und von Röntgenstrahlen (Physik. Zeitschr., 1912, S. 973).

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Diese Eigenschaft habe ich im folgenden (im Anschluß an Schlag- und Ritzfiguren) nur soweit berührt, als ihr Zusammenhang mit Translationen oder Schiebungen offenkundig ist.

<sup>3)</sup> O. Mügge, N. Jahrb., 14. Beil.-Bd., 1901, S. 291.

# Spaltung.

#### Geschichtliches.

Die früheste Kenntnis einer Spaltbarkeit von Kristallen darf wohl den ältesten Diamantschleifern, also den Indern des Mittelalters, zugeschrieben werden, welche die Spaltbarkeit des Diamanten zur Entfernung unreiner Partien benutzten. Robert Boyle 1) schildert 1673 die Spaltbarkeit von Steinsalz und von Diamant. Der Spaltungswinkel des Kalkspates wurde als konstant angegeben von Bartholin 2) (103° 40′) 1670, von Chr. Huygens 3) (105°) 1678, von de la Hire 4) (105°) 1710, dann genauer von Malus 5) (105° 5′) 1810, von Wollaston 6) (105° 5′) 1812, von Kupffer 7) (105° 4,5′) 1825 usw.

A. LEEUWENHOEK <sup>8</sup>) fand den Winkel der Spaltungsrisse des Gipses nach (I11) und nach (100) auf (010) stets gleich 68° (statt 69° 9¹/<sub>3</sub>′).

Der Spaltungswinkel von Steinsalz wurde 1719 durch D.Gulielmini<sup>9</sup>) als konstant anerkannt.

Ganz allgemein stellte zuerst Hauy 10) fest, daß die gegenseitige Lage der Durchgänge unabhängig von dem Habitus der Individuen einer Kristallart sei, und baute in der Vorstellung verschiedene Trachten des Kalkspat aus vielen Spaltungsstücken desselben auf, womit zugleich die Rationalität von Spaltungsflächen dargetan war.

Moнs <sup>11</sup>) betonte, daß man echte Spaltungsdurchgänge in jedem beliebigen Niveau herstellen könne, während die Teilbarkeit mancher Korundvarietäten nach {1011} an bestimmte Niveaus gebunden sei.

Frankenheim 12) bezeichnete die von ihm auf Wachstumsunterbrechungen oder auf isomorphe Schichtung zurückgeführten Teilbarkeiten als "Absonderung" und trennte diese scharf von der Spaltbarkeit.

<sup>1)</sup> BOYLE, Specimen de gemmarum origine etc. Hamburgi 1673.

<sup>2)</sup> Bartholin, Experimenta spati Islandici. Hafniae 1670.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Huygens, Traité de la lumière. Leiden 1678.

<sup>4)</sup> LA HIRE, Histoire de l'Acad. Roy. Sc., 1710, Mémoires.

<sup>5)</sup> MALUS, Théorie de la double Reflexion. Paris, 1810, p. 98.

WOLLASTON, Philos. Transact., 1812, p. 159.
 KUPFFER, Preisschr. Berl. Akad., 1825, S. 65.

<sup>8)</sup> Leeuwenhoek, Arcana naturae detecta, Delphis Batav., 1695, p. 124.

<sup>9)</sup> GULIELMINI, Opera omnin, Genevae 1719, p. 83.

<sup>10)</sup> HAUY, Essay d'una théorie sur la structure des crystaux. Paris, 1784, p. 75.

<sup>11)</sup> Mohs, Grundr. d. Miner., Bd. I, 1822, S. 269, 277.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>) Frankenheim, De crystallorum cohaesione 1829 und Cohaesion, Breslau 1835, S. 325.

### Energie.

Meist wird die Spaltung am einfachsten durch Schlag auf den Kristall selbst oder auf eine in geeigneter Richtung aufgesetzte Schneide bewirkt.

Durch Schrecken erreicht man Spaltung bei Fluorit und Diamant || {111}, bei Zinkblende || {110}, bei Steinsalz || {100}, nach J. Lehmann¹) bei Baryt nur || {110}, nicht || {001}, bei Beryll || {1010} statt || {0001}, bei Albit || {110} statt || {001}, {010} und {110}, bei Adular || {100} und {110} statt || {001} und {010}, bei Gips nur parallel dem faserigen und dem muscheligen Bruch, nicht || {010} usw. Bei Quarz scheinen? Spaltflächen || {1011} und? || {0111} leichter durch Schrecken als durch Schlag freigelegt zu werden. Werden Kristallplatten vom elektrischen Funken durchschlagen, so entstehen nach Marangori? Kanäle, deren Wände zum Teil von Spaltflächen begrenzt, im übrigen auch von der Orientierung der Platte abhängig sind, z. B.

Platte	Kanalrichtung	Kanalwände
Fluorit (100) , (111)  Steinsalz (100) (111)  Gips (010)	$ \begin{cases} 10\overline{1} \\ 101 \end{cases} $ 1. $[100]$ 2. $[110]$ 3. $[111]$ $[010]$	(111), (111) (111), (111) (001), (010), zuweilen auch (011), (011) (001), (110) (110), (011), (101) (100), (101), (509)

Schließlich erhält man auch bei Herstellung von Schlagfiguren öfters Spaltungsrisse; so zeigt z. B. die Schlagfigur von Steinsalz auf (001) zuweilen 2 Risse  $\parallel$  (010) und  $\parallel$  (100) und am Gips folgen 2 Strahlen der Schlagfigur auf (010) dem faserigen und dem muscheligen Bruch.

Ein Teil der beim Spalten dem Kristall zugeführten Energie wird als Wärme, zuweilen auch z. T. als Licht sofort wieder frei, der andere Teil aber geht in Oberflächenenergie über. Ist 2f die Größe der beiden Spaltflächen eines in zwei Teile gespaltenen Kristalles und  $\gamma$  die Oberflächenspannung der Spaltungsebene, so vergrößerte sich die Oberflächenenergie des Kristalles um 2 f $\gamma$ . Dieser Energiebetrag wird z. B. bei Umkristallisation der beiden Kristallhälften zu einem einzigen Kristall von der Form des ursprünglichen vollständig zurückgewonnen. Wäre also  $\gamma$  bekannt, so könnte dieser Betrag berechnet werden;  $\gamma$  könnte man berechnen, wenn man

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) J. Lehmann, Zeitschr. f. Krist., Bd. 11, 1886, S. 612; vgl. auch Penfield ibid., Bd. 23, 1894, S. 262.

<sup>2)</sup> C. Marangoni, Rivista Miner. Crist. Ital., Vol. 2, 1888, p. 49.

einen nach drei nicht tautozonalen gleichwertigen Ebenen vorzüglich spaltenden Kristall pulverisierte und folgende drei Größen genau zu messen vermöchte: 1. die aufgewendete Arbeit A, 2. die entwickelte Wärme W, 3. die Flächensumme  $\Sigma f$ ; es wäre dann  $\frac{A-W}{B} = \gamma$ .

### Lage der Spaltflächen.

Soweit die Spaltflächen eben sind, gehorchen sie erfahrungsmäßig dem Rationalitätssgesetz, wie schon Haux erkannte. Die Güte ihrer Reflexe übertrifft zuweilen diejenige der ebensten Wachstumsflächen. So fanden Wollaston 1), Kupffer 2), Kokscharow 3) und Hastings 4) den Spaltungswinkel des Kalkspates gleich

74° 55′, 74° 55,5′, 74° 56′, 74° 54,9′,

was gegenüber dem Mittelwert Differenzen von einer halben Minute und eine Unsicherheit des Wertes c von + 0,00015 bedeutet.

Über die Dicke von Spaltungsblättchen habe ich folgende Beobachtungen gemacht. Durch langes Zerreiben von Doppelspat und von Marienglas zwischen zwei Biskuitporzellanplatten erhält man planparallele Spaltungsblättchen  $\parallel$  (1011) bezw.  $\parallel$  (010), deren Interferenzton bis graugelb bzw. tiefgrau 1. Ordnung herabgeht; da sich für Na-Licht die Doppelbrechung von Kalzit-Spaltungsblättchen zu 0,094 berechnet, diejenige von Gipsblättchen  $\parallel$  (010) zu 0,009, so hatten letztere eine Dicke von 5  $\mu$ , erstere eine solche von 3  $\mu$ .  $\parallel$ 

Manche Kristalle liefern statt ebener Spaltungsflächen solche von muscheliger Oberfläche; G. Friedel<sup>5</sup>) beschrieb zylindrische Spaltbarkeit an Anthophyllit || [001] und an Gips || [001] und || [101]; hiernach erklärt er jene drei Zylinderachsen für Kohäsionsmaxima, denen gegenüber alle zu ihnen senkrechten Richtungen sehr geringe und untereinander wenig verschiedene Kohäsionen haben.

Der für Gips gewöhnlich angegebene faserige Bruch | {111} erscheint problematisch; vielleicht handelt es sich um muscheligen Bruch | {101}, der viele feine Translationsstreifen | (010) enthält, meßbare Reflexe von Spaltflächen {111} konnte ich niemals erhalten.

Die Spaltflächen scheinen gewisse Lagen gegenüber den Symmetrieelementen zu bevorzugen. So spalten nach C. Viola 6) von 63 regulären Mineralien 30 nach {100}, 25 nach {111} und 8 nach {110};

<sup>1)</sup> WOLLASTON, Phil. Transact., 1812, S. 159.

<sup>2)</sup> Kupffer, Preisschr. Berl. Akad. Wiss., 1825, S. 65.

<sup>3)</sup> Kokscharow, Min. Rußl., Bd. 7, 1875, S. 59.

<sup>4)</sup> HASTINGS, Am. Journ. Sc., Bd. 35, 1888, S. 68.

<sup>5)</sup> G. FRIEDEL, Bull. Soc. franç. Min., Bd. 25, 1912, S. 102.

<sup>6)</sup> C. VIOLA, N. Jahrb., 1902, Bd. I, S. 9.

andere reguläre Spaltbarkeiten sind nicht sicher bekannt. Von 54 tetragonalen Mineralien spalten nach Viola 23 nach {110} bzw. {100}, 16 nach {001} und 15 nach {hhl}, während man Spaltflächen || {hk0} oder || {hkl} nicht festgestellt hat. An hexagonalen Kristallen beobachtet man Spaltbarkeit || {0001} oder || {1010} bezw. {1120}, während nach Viola nur {0001} als ebene Spaltfläche möglich ist (vgl. unser Schlußkapitel über Symmetriegruppen).

Von 85 rhomboedrischen Mineralien spalten nach demselben 40  $\parallel$  {0001}, 30  $\parallel$  {ho kl} oder  $\parallel$  {oh kl} und 15  $\parallel$  {1010}; Spaltbarkeit nach einem Skalenoeder oder nach einem Prisma 2. oder 3. Stellung 1) wurde nie beobachtet. Eine ausführliche Zusammenstellung von Spaltbarkeiten hexagonaler und rhomboedrischer Kristalle verdanken wir

H. TERTSCH. 2)

Von 188 rhombischen Mineralien spalten nach Viola 122 pinakoïdal, 64 prismatisch und nur 2, nämlich Geokronit und Fluellit, pyramidal (überdies wenig deutlich).

Von 220 monoklinen Mineralien spalten nach demselben 100 | {hol}

oder {\vec{h}} ol}, 50 || {010} und 50 || {hkl} oder {hko} oder {okl}.

Das gleichzeitige Auftreten deutlicher Spaltbarkeiten parallel ungleichwertigen Flächen scheint an regulären Kristallen nicht konstatiert zu sein. Von Tetragonalen spalten z. B. Pentaerythrit und Harnstoff || {110} und {001}, Rutil || {110} und {100}, Anatas || {001} und {111}, Tetramethylammonjodid || {001}, {100} und {111}. Die hexagonalen und rhomboedrischen Kristalle scheinen immer nur eine Flächenart deutlicher Spaltbarkeit zu besitzen (Rotzinkerz spaltet allerdings gut || {0001} und || {1010}, falls nicht eine dieser zwei Teilbarkeiten lediglich Absonderung ist).

Unter den Rhombischen spalten Baryt und KClO<sub>4</sub> nach {001} und {110}, Anhydrit und Brechweinstein || {100}, {010} und {001}, Lievrit

nach {001} und {010}.

Von monoklinen Kristallen spalten Epidot und Bleizucker  $\parallel$  {001} und {100}, Gips  $\parallel$  {010}, {100} und ? {101}, Natriumazetat und KClO<sub>3</sub>  $\parallel$  {001} und {110}, Wollastonit  $\parallel$  {100}, {001} und {101} und Orthoklas  $\parallel$  {001}, {010} und {110}; unter den triklinen spaltet Cyanit nach zwei Ebenen, Plagioklase nach {001}, {010} und {110}.³)

Durchaus denkbar erscheint eine Änderung der Spaltbarkeit mit der Temperatur und auch mit dem hydrostatischen Druck. So könnte

<sup>2</sup>) H. Tertsch, Zeitschr. f. Krist., Bd. 47, 1910, S. 56.

 $<sup>^{1)}</sup>$  Die Spaltflächen  $\{11\bar{2}0\}$  des Phenakit können, wie leicht ersichtlich, als  $\{10\bar{1}0\}$  gedeutet werden.

<sup>3)</sup> Für Axinit wird Spaltbarkeit nach (110), (110), (111), (001), (100) und (111) angegeben (Aufstellung Schrauf-Rath, vgl. Hintze, Handb., Bd. II, 1897, S. 491), für Isokamphoronsäure (= Hydrooxykamphoronsäure) (011), (140), (122) und (100) (Спотн. Chem. Krist., Bd. III, 1910, S. 753).

man einmal Gold, Silber und Kupfer bei tiefen Temperaturen auf Spaltbarkeit prüfen.

# Verhalten polymorpher Substanzen.

Man kann die Frage aufwerfen, ob die Spaltkarkeiten zweier heteromorpher Körper Beziehungen aufweisen. Letztere müßten besonders dann deutlich zutage treten, wenn die Umwandlung durch einfache Schiebungen eingeleitet und dadurch eine natürliche gegenseitige Orientierung zweier Modifikationen herbeigeführt wird. Mit Sicherheit ist bisher eine solche Erhaltung der Spaltbarkeit nirgends festgestellt; im Gegenteil geht diejenige des Aragonit || {010} und {110} bei dessen Umwandlung in Kalkspat verloren, obwohl durch die einfachen Schiebungen des Aragonit nach (110) die Flächen (010) und (1\overline{10}) gegenseitig ineinander übergeführt werden; auch hat die Spaltung des Kalkspates beim Aragonit nicht ihresgleichen. Bei Leadhillit und bei Kalziumchloroaluminat würde sich ziemlich leicht feststellen lassen, ob die Spaltung || {001}, welche Fläche ja bei den Schiebungen dieser Körper ihren Charakter bewahrt, bei der Umwandlung in die rhomboedrische Art erhalten bleibt.

### Verhalten isomorpher Körper.

Im allgemeinen findet man die Spaltbarkeit einer Kristallart. wenigstens dann, wenn sie vollkommen oder doch deutlich ist, bei allen ihren Isomorphen wieder, wie z. B. bei den rhomboedrischen Karbonaten. Das rhomboedrische MgSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O spaltet nach {0112}, ebenso seine Isomorphen, in denen das Mg durch Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, das Si durch Ti, Sn, Zr, Pt, Pd und schließlich das F durch Cl, Br, J ersetzt ist, nur das CuSiF<sub>6</sub>.6H<sub>6</sub>O soll unvollkommen spalten.<sup>1</sup>) Schönit und seine Verwandten, in denen das Mg durch Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Mn, das K durch Rb, Cs, NH4 und schließlich das S durch Se ersetzt ist, spalten sämtlich gut nach {201}, nur das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sowie das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O spalten nicht deutlich.<sup>1</sup>) Speiskobalt spaltet deutlich | [111], Schwefelkies, Hauerit, Kobaltglanz und Gersdorffit dagegen nicht. In der Reihe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> und Tl<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> spaltet nur das erstgenannte Salz vollkommen nach {001}, die anderen nur ziemlich deutlich nach (001) und überdies nach (010), obwohl z. B. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine vollkommene Mischungsreihe mit praktisch genau additivem spezifischen Volumen bilden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Р. v. Groth, Chem. Kristallogr., Bd. I, 1906, S. 558 und Bd. II, 1908, S. 509.

Für andere isomorphe Reihen ist das Fehlen einer deutlichen Spaltbarkeit typisch, wie z. B. für 39 gut untersuchte Alaune. 1)

Eigentümlich ist folgendes Verhalten:

Rutil spaltet gut  $\parallel$  {110} und {100}, Zinnstein ziemlich deutlich  $\parallel$  {111}, Polianit gut  $\parallel$  {110}, Zirkon undeutlich  $\parallel$  {110} und {111}, Plattnerit nicht deutlich.

Andererseits zeigen Körper, die infolge von Symmetriedifferenzen oder infolge erheblicher chemischer Differenzen oder auch infolge gänzlichen Fehlens von Mischbarkeit nicht als eigentlich isomorph betrachtet werden, zuweilen sehr ähnliche Spaltungswinkel, z. B.:

. (	Kalkspat	74° 55′
1. {	Kalkspat Magnesit	720 364
2.	Dolomit	73° 45′
3.	Natronsalpeter	73° 37′

oder Aragonit mit {010}, {110}, {011}, wo  $\stackrel{>}{>} 011: 0\overline{1}1 = 71^{\circ} 33'$  und Kalisalpeter mit {011} und {010}, wo  $\stackrel{>}{>} 011: 0\overline{1}1 = 70^{\circ} 3^{1}/_{2}'$ , ferner Diopsid mit {110},  $\stackrel{>}{>} 110: 1\overline{1}0 = 92^{\circ} 50'$  und Borax mit {100} und {110},  $\stackrel{>}{>} 110: 1\overline{1}0 = 93^{\circ} 0'$ .

Die Angaben, nach denen verschiedene Individuen oder Vorkommen eines und desselben Minerales abweichende Spaltbarkeit zeigen, bedürfen wohl sämtlich einer Nachprüfung. So sollen sich manche Diamanten nicht spalten lassen ("Divelsteene" der Holländer).

#### Translation.

### Geschichtliches.

E. Reusch?) konstatierte 1867 beim Pressen von Kristallen zwischen zwei parallelen natürlichen oder angeschliffenen Flächen derselben eine Verschiebung einzelner Partien in bestimmter Richtung längs bestimmten Ebenen, die er "Gleitflächen" oder, wenn völlige Abschiebung einer Partie erfolgte, "Gleitbrüche" nannte. Am Steinsalz bezeichnete er die Rhombendodekaederflächen als Gleitflächen, ihre langen Diagonalen als Gleitrichtungen; er erhielt beim Pressen zwischen (011) und (011) Absonderung ("Gleitbrüch") || (011) und bemerkte auf (100) zwischen × Nic. die diagonalen doppelbrechenden Streifen. Preßte Reusch einen Würfel zwischen (001) und (001), so erhielt er auf den 4 vertikalen Würfelflächen außer den diagonalen doppelbrechenden Streifen eine senkrecht zur Pressungsrichtung verlaufende Oberflächenstreifung (— Mügges Translationsstreifung).

<sup>1)</sup> P. v. Groth, Chem. Kristallogr., Bd. II, 1908, S. 565.

<sup>2)</sup> E. Reusch, Pogg. Ann., Bd. 132, 1867, S. 441 und Bd. 147, 1872, S. 307.

Auch stellte er durch die "Körnerprobe" die Schlagfigur auf (100) her, wobei er die 4 durch Reflexion im Kristallinnern sichtbaren Gleitflächen (101), (101), (110), (110) beobachtete. Da er durch Eintreiben eines Messers || {110} keine Spaltung erzielen konnte, vermutete er, daß längs jenen Flächen lediglich der Widerstand gegen Verschiebung besonders klein sei.

Auch führt er die große Deformierbarkeit des Steinsalzes sowie die schon von Biot und Brewster beobachtete Doppelbrechung dieses Minerales auf jene Gleitungen zurück.

1889 bewirkte dann Mügge ebenfalls durch Pressung Gleitungen an dem monoklinen BaBr, 2H2O. Er stellte fest, daß der Gleitbetrag im Gegensatz zu den von Reusch am Kalkspat entdeckten Schiebungen durchaus variabel und von keiner Drehung physikalisch fixierter Richtungen begleitet sei, so daß z. B. die Spaltung unbeeinflußt durch die deformierten Partien hindurchgeht und diese letzteren durch Fortwachsen in der Mutterlauge ihre Deformation wieder verlieren. Auch ging die Gleitung des BaBr<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O nur in einer Richtung, nicht auch in der Gegenrichtung vor sich. Mügge bezeichnete solche Gleitungen daher als Translationen, die Gleitfläche als Translationsebene T, die Gleitrichtung als Translationsrichtung t und das Hervortreten oder Zurücktreten translatierter Schichten auf der Kristalloberfläche als Translationsstreifung. Zugleich führte er die Plastizität auf Translationen zurück, indem er sich solche Kristalle aus parallelen Translationslamellen aufgebaut dachte, die bei Verbiegung sich längs T und || t aneinander hinbewegen und so eine Verbiegung des Kristalles um f erleichtern, wo f \( \pm \) t innerhalb T liegt. Z. B. ergab sich für das obige Brombariumdihydrat T = (100), t = [001], f = [010], wobei (100) von oben nach unten, (100) von unten nach oben gleitet. Mügge fand solche Translationen auch an mehreren anderen Kristallen auf und führte Tordierbarkeit, Absonderungen, Schlag-, Druck- und Biegungsfiguren, Ritzbarkeit und Reißflächen z. T. auf Translationen zurück.2)

### Energie.

Translationen hat man bisher bewirkt durch Pressung, durch Verbiegung, durch Torsion, durch die Körnerprobe und durch Ritzen, nicht dagegen (im Gegensatz zu einfachen Schiebungen) durch Erhitzen, was aber als durchaus möglich erscheint.

Da der Zustand des Kristallinnern nach einer Translation der gleiche ist wie vor derselben, so verwandelt sich die von außen her

<sup>1)</sup> Mügge, N. Jahrb., 1889, Bd. I, S. 145.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Mügge, N. Jahrb., 1892 Bd. II, S. 91, 1898, Bd. I, S. 71 und 1899, Bd. II, S. 55.

geleistete Arbeit A in Strahlungsenergie W (wesentlich Wärme) und Oberflächenenergie. Schiebt man z. B. von einem Bleiglanzwürfel eine Schicht parallel der Translationsebene T=(001) ab, so ist A—W  $=2\gamma f$ , wo  $\gamma$  die Oberflächenspannung von (001) gegenüber Luft und f der Flächeninhalt von (001) ist. Die Differenz A—W ist also offenbar die gleiche, als wenn wir denselben Würfel  $\parallel$  (001) durchgespalten hätten. Scheren wir jene Schicht  $\parallel$  (001) nicht vollkommen ab und schieben sie hierauf in die Anfangslage zurück, so muß bei dieser Zurückschiebung offenbar ein dem Werte  $2\gamma f$  äquivalenter Energiebetrag, wesentlich als Wärme, wieder frei werden.

Ist N die senkrecht zur Translationsebene T gerichtete gegenseitige Anziehung zweier längs T zu translatierender Kristallhälften und P die Schubkraft, die gerade ausreichend ist, um die eine der beiden

Hälften ins Gleiten zu bringen, so ist

$$\eta = \frac{P}{N} \, \mathrm{der}$$
 "Koeffizient der gleitenden Reibung" 1).

Am Eis fand Mügge 2) bei —2° bis —13°, daß ein Druck von 1,5 Atmosphären genügt, um Schichten von 1 qcm Flächeninhalt ins Gleiten zu bringen.

Jene Reibung führt zuweilen zu einer regelmäßigen, aber inhomogenen Deformation der unmittelbar an die Translationsebene grenzenden Partien, so daß z.B. an Steinsalz, Sylvin und Salmiak doppelbrechende Schichten entstehen (Spannungsdoppelbrechung).

## Lage der Translationsflächen. Absonderung.

Die Flächen leichtester Translation, also die Translationsflächen T, sind Ebenen, die sich ebenso wie die Spaltungsebenen bisher stets als rational ergaben. Macht man beim Pressen den Translationsbetrag hinreichend groß, so erzielt man völlige Abschiebung oder "Absonderung". Diese Absonderungsflächen, die ebenso wie die Spaltflächen zu den "Strukturflächen" gehören, sind infolge der mit der Translation häufig verknüpften unelastischen Biegungen meist wenig eben, so daß Reflexmessungen solcher Absonderungsflächen zur Ermittlung der Lage der Translationsebene weniger geeignet erscheinen als die Verfolgung der Translationsstreifen auf der Kristalloberfläche. An Steinsalz maß ich den Winkel zwischen einer an der Schlagfigur<sup>3</sup>)

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Daß außer der Anziehungskraft N ein derartiger Koeffizient  $\eta$  mitspricht, scheint schon daraus hervorzugehen, daß (z. B. an Steinsalz) Translationsebenen und Spaltungsebenen verschiedene Lage haben können. Vorgts "Reibungskonstanten" (Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Bd. 36, 1890, S. 47) betreffen elastische Deformationen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Mügge, N. Jahrb., 1900, Bd. II, S. 80.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Viel weniger eben ist die Absonderung, die man parallel der Druckrichtung durch Pressung eines Spaltungswürfels zwischen 2 gegenüberliegenden Kanten erhält; hier maß ich (011): (001) = 45° 18′ + 3° 22′.

freigelegten Gleitfläche (011) zur Spaltfläche (011) = 45 ° 12′  $\pm$  5′. Auch die währscheinlich auf Translationen beruhenden Absonderungen des Kalkspates || {0001} sowie des Diallags und der Bronzite || (100) sind meist verbogen.

Die Dicke translatierter Schichten maß ich u. d. M. mittels Okularschraubenmikrometers und Opakilluminators am Steinsalz auf (100) =  $\mu \times \sin 45 = 0.7 \ \mu$  und am Gold auf (111) = 0.5  $\mu \times \sin 70^{1/2} = 0.45 \ \mu$ .

Die Richtungen leichtester Translation, also die Translationsrichtungen t, scheinen im allgemeinen rational zu sein. Am Gips beobachtete Mügge allerdings innerhalb  $T=\{010\ außer\ t=[001]\ auch\ t\perp[001];$  doch ist zu bedenken, daß das Vorhandensein zweier Translationsrichtungen  $t_1$  und  $t_n$  innerhalb einer Translationsebene T zugleich Translationen nach sämtlichen zwischen  $t_1$  und  $t_n$  liegenden Richtungen  $(t_2,\ t_3,\ t_4\ldots)$  notwendig gestattet. Bilden innerhalb T zwei Translationsrichtungen  $t_1$  und  $t_n$  einen spitzen  $\not\sim \varphi$  miteinander und ist der durch einen  $||\ t_1|$  gerichteten Druck P bewirkte Translationsbetrag  $=s_1$ , der durch den gleichen  $||\ t_n|$  gerichteten Druck P bewirkte Translationsbetrag  $=s_n < s_1$ , so kann der gleiche Druck P, wenn man ihn zwischen  $t_1$  und  $t_n$  in die Richtungen  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$  usw. bringt, in allen diesen Richtungen Verschiebungsbeträge  $s_2$ ,  $s_3$ ,  $s_4$  usw. bewirken, die sämtlich größer als  $s_n$  aber kleiner als  $s_1$  sind,

falls 
$$\frac{s_n}{s_1} < \cos \varphi$$
.

Wir haben dann einen in T liegenden Büschel von Translationsrichtungen  $t_1$  bis  $t_n$  wo die durch einen nacheinander in den Richtungen von  $t_1$  bis  $t_n$  wirkenden Druck von konstanter Größe bewirkten Verschiebungen längs  $t_1$  bis  $t_n$  kontinuierlich von einem Maximum  $s_1$  bis zu einem Minimum  $s_n$  abnehmen; der Winkel zwischen den äußersten Geraden  $t_1$  und  $t_n$  dieses Büschels ist  $\varphi$ . An dieses Büschel können sich andere Büschel  $\varphi'$ ,  $\varphi''$  usw. anlegen, welche die ganze Ebene T erfüllen können. Wir erhalten auf diese Weise Maxima und Minima der Translationsfähigkeit.

Wo nicht die Symmetrie mehrere gleichwertige t innerhalb T erfordert, scheint meist nur eine einzige Richtung t deutlicher Translation zu existieren, so daß man auf Flächen || t keine Spur von Translationsstreifung bemerkt.

Aus der Zusammensetzbarkeit zweier Translationen längs  $t_1$  und  $t_n$  innerhalb T nach dem Parallelogramm der Bewegungen folgt, daß stets die Gleitbeträge  $s_1$ ,  $s_2 \ldots s_n$  stetige Funktionen der Azimute  $t_1$ ,  $t_2 \ldots t_n$  sein müssen, wenn sie durch konstanten Druck bewirkt werden.

Schließlich geben wir eine Tabelle der als translationsfähig sicher 1) nachgewiesenen Kristalle nebst ihren T und t; hierbei ist von isomorphen Reihen immer nur ein Vertreter genannt.

Reinen immer nur ein vertietet genannt.								
,	f T							
	(Kupfer {111} ?							
	Steinsalz (110) [110]							
Regulär:								
	Salmiak " [001]							
	(Bleiglanz (100) [110]							
Hexagonal:	Eis : ?							
Rhomboedrisch:	Magnesit {0001} [0001:1011]							
	Dolomit , , ,							
Tetragonal:								
Phombisch.	(Anhydrit 2) (001) [010]  Antimonit (010) [001]							
Rhombisch.	(Antimonit (010) [001]							
	Gips $\langle 010 \rangle$ $[001]$ und $? \perp [001]$							
	Vivianit " "							
	Lorandit {101} [010]							
	$BaBr_2 \cdot 2H_2O \cdot \{100\} \cdot \dots [001]$ einseitig, (100)							
Monoklin:	gleitet nach unten, (100) nach oben.							
	Glimmer (001) ?							
	$  \text{KClO}_3 \dots, \dots [100] \text{ einseitig}, (001)  $							
	gleitet nach unten, (001) nach oben.							
	(Leadhillit (001) ?							
Tribling	(Cyanit $\{100\}$ $[001]$ einseitig? (KMnCl <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O $\{010\}$ $[101]$ einseitig?							
TITKIIII:	$(KMnCl_3 \cdot 2H_2O \cdot 010) \cdot \dots \cdot [101]$ einseitig?							
P71 11 3 1 1 1	77.22 (0) (1.21)							

Ziemlich sicher sind ferner Translationen an Kalkspat <sup>8</sup>), Graphit, Bruzit und Molybdänglanz || {0001}; an Bronzit || {100} längs [001], an Columbit || {110}; an Baryt || (001) längs [100] und an Augit || {100} längs [001].

Bei höheren Temperaturen sowie auch bei höheren hydrostatischen Drucken nebst einem in einer Richtung wirkenden Überdruck 4) würde man Translationen wohl an vielen Kristallen beobachten, die sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht ausgesprochen plastisch verhalten.

2) (001) = beste, (100) = schlechteste Spaltbarkeit.

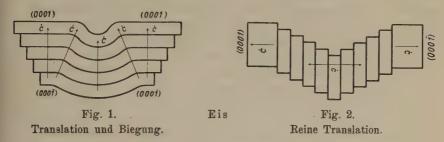
<sup>1)</sup> Unter sicherem Nachweis verstehe ich künstliche Erzeugung von Translationsstreifung.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> Die vorzügliche Absonderung des Schieferspates von Andreasberg, Schwarzenberg i. S., Triebsch (Böhmen), Kongsberg u. a. O. nach (0001) beruht vielleicht auf solchen Translationen  $\parallel$  (0001), wie sie an dem verwandten Dolomit, Magnesit und Eisenspat ermittelt sind; die Dicke der Blätter des Schieferspates von Kongsbergfand sich mittels Schubleere  $\leq 20~\mu$ .

<sup>4)</sup> Etwa nach der Versuchsanordnung von v. Karman, die (bei dessen Kestigkeitsversuchen) hydrostatische Drucke von 3000 Atmosphären nebst Überdrucken von 5000 Atmosphären gestattet (Zeitschiff Verein: Ingenzi Bd. 2, 1911, S. 1749).

## Biegung und Torsion.

Mügge¹) zeigte, daß translationsfähige Kristalle besonders leicht unelastische, d. h. die Elastizitätsgrenze überschreitende Biegungen um eine Biegungsache f gestatten und gestatten müssen, wo f⊥t in T liegt, ähnlich wie sich ein geheftetes Buch um die Richtung oben—unten biegen läßt, weil die einzelnen Blätter in der zu jener Richtung senkrechten rechts—links parallel der Blattebene aneinander hingleiten. Dahin gehören die Biegungen von Eisbarren, die parallel einer in (0001) liegenden Richtung gestreckt sind, an zwei Enden unterstützt und auf (0001) in der Mitte belastet werden (vgl. Fig. 1 mit Fig. 2), ferner die Biegsamkeit von Antimonglanz, Gips, KMnCl₃ 2H₂O u. a. Bei der Biegung treten, obiger Erklärung entsprechend, Trans-



lationsstreifen auf allen denjenigen Flächen auf, die nicht parallel der Barrenachse liegen. Steht auf der Translationsebene T und zugleich auf der Translationsrichtung t eine geradzählige Deckbewegungsachse oder eine Symmetrieebene senkrecht, so ist die Translationsrichtung t notwendig zweiseitig, sonst nicht. Deutlich einseitig ist sie außer am monoklinen BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O besonders am ebenfalls monoklinen KClO<sub>3</sub>, wo (001) nach vorne abwärts, (001) nach hinten aufwärts gleitet. Daher ist hier auch die Biegung eine einseitige, indem sich das vordere Ende der Klinoachse nur nach oben, das hintere nur nach unten umbiegen läßt<sup>3</sup>) (Fig. 3).

Ähnlich kann man die unelastische Tordierbarkeit, die manche Kristalle zeigen, nach Mügge (l. c.) auf Translationen zurückführen; so erhalten, wenn man || c gestreckte Gipskriställchen um c tordiert, die Prismen- und Pyramidenflächen derselben Translationsstreifen

<sup>1)</sup> MÜGGE, N. Jahrb., 1898, Bd. I, S. 71.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) MÜGGE, N. Jahrb., 1895, Bd. II, S. 209; 1900, Bd. II, S. 80; Plastizität des Eises hatte schon Pfaff (Pogg. Ann., Bd. 155, 1875, S. 172) beobachtet, während McConnel (Proc. Roy. Soc., Bd. 48, 1890, S. 259 und Bd. 49, 1891, S. 323) fand, daß sich parallel der Basis tafelige Eisstücke besonders leicht durchbiegen.

<sup>3)</sup> Fischer, ibid., Beil.-Bd. 32, 1911, S. 38; vgl. auch dessen von Mügge

<sup>(</sup>Zentralbl. 1912, S. 419) beschriebenes Modell für einseitige Biegung.

| 1010|. Wesentlich für das Zustandekommen solcher Torsion dürfte die Existenz mehrerer Translationsrichtungen t innerhalb T sein (Gips, Bruzit, Glimmer) oder auch statt dessen die Existenz mehrerer Translationsebenen mit gemeinsamer Translationsrichtung, welche den Kristall gleichsam als aus vielen feinen parallelen Prismen aufgebaut erscheinen lassen, die aneinander hingleiten und sich dabei umeinander herumwinden können.

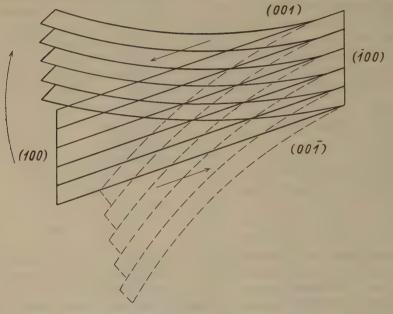


Fig. 3.
Einseitige Translation und einseitige Biegung (KClO<sub>3</sub>).

Mit Biegungen und Torsionen können leicht Aufblätterungen parallel T gelegener Schichten und somit Absonderungen einher gehen, weshalb auch die Translationsabsonderung von Kalkspat (|| 0001), Bronzit und Diallag (|| 100) meist verbogene Flächen aufweist. Die zeitliche Folge ist also 1. Biegung, 2. Translation, 3. Absonderung bzw. Aufblätterung. Der erste dieser Vorgänge, die Biegung wird verursacht durch äußeren Druck und begünstigt durch Translationsfähigkeit des Kristalles.

## Flüssige Kristalle.

Die von O. Lehmann<sup>1</sup>) 1889 am Cholesterylbenzoat entdeckte Existenz "flüssiger" oder "fließender" Kristalle, die in der Folgezeit

<sup>1)</sup> O. LEHMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. 4, 1889, S. 462.

von Lehmann 1), dann auch von R. Schenck 2), D. Vorländer 3) u. a. an zahlreichen Substanzen studiert wurde, scheint in enger Beziehung zu Translationen zu stehen. Die zur Erzielung eines bestimmten Gleitbetrages nötige Kraft ist hier offenbar besonders gering, die Zahl der Translationsebenen T und Translationsrichtungen t besonders groß, so daß ein sehr kleiner und irgendwie gerichteter Druck zu unelastischen Biegungen führt. Bei manchen dieser Körper haben offenbar die verschiedenen Kristallflächen derartig ähnliche Oberflächenspannungen, daß sie sich annähernd alle gleich groß ausbilden und so Kugelform 4) resultiert. Bei einigen wenigen findet man annähernd ebene Flächen und geradlinige Kanten, wie z. B. an dem tetragonalen Paraazoxybenzoesäureäthylester und dem Azoxybromzimmtsäureester Vorländer's.

Die in wäßrigem Alkohol suspendierten pyramidalen Kristalle von Ammoniumoleat stellen sich beim parallelen Hin- und Herschieben des Deckglases allmählich alle mit ihren Längsrichtungen parallel jener Bewegungsrichtung; die in ihrem Schmelzfluß suspendierten Kristalle von Anisalaminoazotoluol stellen sich unter den obigen Bedingungen mit der Basis parallel dem Deckglas, so daß sie isotrop erscheinen. Diese von Lehmann als "erzwungene bedingene Erscheinung beruht vielleicht darauf, daß sich die Kristalle unter dem Druck um f biegen und so mit einer ausgezeichneten Translationsebene parallel dem gleitenden Deckglas oder mit einer ausgezeichneten Translationsrichtung parallel der Bewegungsrichtung des Deckglases orientieren.

# Schlag-, Druck- und Biegungsfiguren, Reißflächen, Ritzbarkeit.

Die "Schlagfigur", die man auf (001) des Steinsalzes erhält, wurde von Mügge 6) wie folgt auf Translationen zurückgeführt. Eine dem Volumen der eindringenden Spitze entsprechende Steinsalzmenge wird aus dem ursprünglichen Würfel herausgepreßt, indem 4 Systeme von Translationslamellen || T=(101), (101), (011) und (011) längs den langen

O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Leipzig 1904. Ann. Phys., Bd. 18, 1905,
 S. 796. Phys. Zeitschr., Bd. 7, 1906, S. 722, 789.

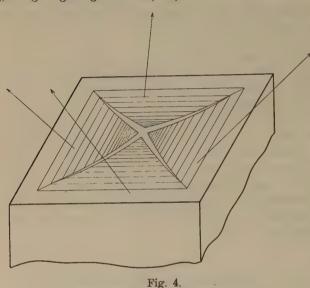
R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig 1905.
 D. Vorländer, Phys. Zeitschr., Bd. 7, 1906, S. 804. Zeitschr. phys. Chem., Bd. 57, 1907, S. 357. Ber. d. chem. Ges., Bd. 41, (II), 1908, S. 2033.

<sup>4)</sup> Dieses dürfte die richtige Erklärung der Kugelform sein, die bloße leichte Verschiebbarkeit der Teilchen genügt nicht!

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Im Gegensatz zu der "spontanen" Homöotropie, d. i. freiwillige Vereinigung mehrerer flüssiger Kristalle zu einem einzigen.

<sup>6)</sup> Mügge, N. Jahrb., 1898, Bd. I, S. 104.

Diagonalen (in Figur 4 durch 4 Pfeile angedeutet) aus der Fläche (001) herausgleiten und zwar um Beträge, die mit der Entfernung der Schichten von der Spitze abnehmen. Hierdurch entstehen zwischen je 2 Systemen von Translationslamellen Spannungen, die zur Bildung von je 2 diagonalen Rissen || (110) und || (110) führen. Diese Risse entsprechen "Reißflächen" (110) und (110), die aber wohl mit dem Charakter dieser beiden Flächen als Translationsebenen nichts zu tun haben. Analog werden Schlagfiguren auf (001) der Glimmer u. a. zu erklären sein. Wenn die drei Biegungsachsen f der Mügge'schen "Biegungsfigur" auf (001) = T der Glimmer auf drei Translations-



Schlagfigur auf (001) von Steinsalz.

richtungen t senkrechtstehen, so ergibt sich die Lage der letzteren  $t_1 = [100]$ ,  $t_{2} = [1\bar{1}0], t_{3} =$ [110] als die Richtung der Schlagstrahlen. Es scheint mir. daß beim Entstehen der Schlagfigur der Glimmer die Gleitungen nach t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub> einseitige sind, beim Entstehen "Druckfigur" aber zweiseitige

(also in Richtung und Gegenrichtung verlaufend), was mit der Art der Beanspruchung zusammenhängt; hiermit würde die gegenseitige Orientierung der Schlagstrahlen und der Druckstrahlen der Glimmer erklärt sein.

Auch die Bauer'sche Biegungsfigur 1) auf (001) von Bleiglanz führt Mügge ungezwungen auf Biegungen um 2 Richtungen f zurück, wo  $f_1 \perp t_1$  und  $f_2 \perp t_2$  innerhalb T; T = (001),  $t_1 = [1\overline{10}]$ ,  $t_2 = [110]$ .

Da beim Ritzen einer Kristallfläche, welche Translationsebene T ist, in der Richtung t die Nadel die obersten Schichten tangential zusammenzuschieben strebt (etwa wie bei der Gebirgsbildung), so werden hierbei die der Nadel benachbarten Schichtenteile sich um f

<sup>1)</sup> M. BAUER, N. Jahrb., 1882, Bd. I, S. 139, deutete jene Deformation mittels der Annahme von Gleitungen längs (110) und (110).

fälteln, aufblättern und abreißen. Daher erhält man in diesem Falle viel Pulver. Ritzt man dagegen auf T nicht || t, sondern || f, so weichen unter dem Druck der Nadel die Teile seitwärts und wölben sich zu beiden Seiten der Nadelspur hoch; man erhält dann wenig Pulver. Auf diese Weise erklärte Mügge (l. c.) die "Ritzbarkeit", welche Antimonit, Diopsid, Cyanit u. a. in verschiedenen Richtungen ihrer Flächen T darbieten.

### Verhalten polymorpher Substanzen.

Die Frage, ob bei polymorphen Umwandlungen Translationselemente erhalten bleiben können, gewinnt erst dann eine Bedeutung, wenn die Umwandlung durch einfache Schiebungen eingeleitet und somit eine Beziehung von Flächen der neuen Kristallart auf solche der alten möglich wird.

Am Kalkspat ist wahrscheinlich (0001) = T; ob dementsprechend am Aragonit (001) ebenfalls Translationsebene ist, erscheint sehr fraglich, da sich ja auch die Spaltbarkeiten dieser beiden Kristallarten nicht aufeinander beziehen ließen.

Ob die Translationsebene {001} des monoklinen Leadhillit 1) in {0001} des rhomboedrischen ihresgleichen hat, könnte infolge der niedrigen Umwanlungstemperatur wohl leicht festgestellt werden.

Die Umwandlungen des Chlorammoniums  $^2$ ) bei 159  $^0$  und des Bromammoniums  $^2$ ) bei 109  $^0$  haben zwar nichts mit einfachen Schiebungen zu tun, führen aber offenbar zu einer Parallelstellung der neuen regulären Modifikation gegenüber der ursprünglichen. Da nun jene bei höherer Temperatur beständige Kristallart anscheinend isomorph mit der gewöhnlichen Kristallart des KCl (Sylvin) ist, so werden auch wohl die Translationen analoge (vgl. nächstes Kapitel) sein, also wie bei Sylvin T = (110),  $t = [1\bar{1}0]$ . Die gewöhnliche Modifikation von  $NH_4Cl$  und  $NH_4$  Br ist jedoch durch Translationen nach T = (110) t = [001] ausgezeichnet. Hiernach bleibt bei der polymorphen Umwandlung dieser beiden Substanzen die Translationsebene T erhalten, nicht aber die Translationsrichtung.

## Verhalten isomorpher Körper.

Die regulären Halogenide der Kalium-Ammonium-Reihe bilden bei Zimmertemperatur folgende zwei isodimorphe Reihen:

I. KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr, RbJ, NH<sub>4</sub>J, CsCl, CsBr, CsJ. II. NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br.

<sup>1)</sup> Mügge, N. Jahrb., Beil.-Bd. 14, 1901, S. 264.

<sup>2)</sup> WALLACE, Zentralbl. 1910, S. 33.

Translationen 1) wurden nachgewiesen nach T=(110),  $t=[1\overline{10}]$ , an KCl, KBr, KJ, RbCl, NH<sub>4</sub>J (Reihe I), nach T=(110), t=[001] an

NH, Cl und NH, Br (Reihe II).

An Eisenspat!) und Magnesit ist T = {0001}, t = [0001:10T1]. An Wismutglanz²), Antimonglanz und Auripigment ist T = (010), t = [001], an Vivianit und Kobaltblüte T = (010), t = [001], an Glimmern T = (001). Die mit den Translationen zusammenhängenden Schlagstrahlen bilden nach Walker³) auf (001) verschiedener Glimmerarten (Muscovit, Lepidolith, Biotit, Zinnwaldit u. a.), bis um 10° verschiedene, bei Individuen einer und derselben Art aber konstante Winkel; freilich scheinen mir die oft wenig geradlinigen Schlagstrahlen keine sehr zuverlässigen Winkelwerte zu liefern; andernfalls würde, da der Winkel [110]:[110] innerhalb der Glimmergattung nur um wenige Minuten schwankt, Walker's Ergebnis auf irrationale oder doch sehr komplizierte Translationsrichtungen schließen lassen.

Nach Bauer (l. c.) und nach Mügge (l. c.) erhält man die Biegungsfigur auf (001) des Bleiglanzes keineswegs bei allen Vorkommen desselben; sehr geschmeidig ist z. B. der von Gonderbach bei Laasphe und nach Cesaro (1) auch der Tellur führende Bleiglanz von Nil-St.-Vincent in Brabant. Es können hier wohl chemische Beimischungen, feine Einlagerungen, Diskontinuitäten des Wachstumsprozesses und hieraus folgende Zonarstrukturen von Einfluß sein. So scheint auch der durch etwas Limonit bräunlich gefärbte Gips vom Montmartre nicht so biegsam zu sein wie das Marienglas von Friedrichroda.

## Einfache Schiebung.

### Geschichtliches.

Zwillingslamellen nach (0112) am Kalkspat waren schon Huygens <sup>5</sup>) und später Hauy sowie Malus aufgefallen, die sie jedoch für Spaltungsdurchgänge hielten. Erst Brewster <sup>6</sup>) erkannte 1816 die Zwillingsnatur solcher lamellierter Kalkspäte.

E. Reusch?) zeigte 1867 als erster, daß man jene Zwillingslamellen künstlich erzeugen kann, indem man ein Spaltungsstück zwischen zwei gegenüber liegenden Mittelkanten oder Mittelecken preßt.

2) Mügge, ibid., 1898, Bd. I, S. 154.

4) CESARO, Ann. Soc. géol. belg., Bd. 19, 1892, S. 16.

6) D. Brewster, Transact. Roy. Soc. 1816.

<sup>1)</sup> JOHNSEN, N. Jahrb., 1902, Bd. II, S. 145; die Translationen des KCl hatte bereits Mügge beschrieben.

<sup>3)</sup> T. L. Walker, Ref. Zeitschr. Krist., Bd. 30, 1899, S. 393 und Bd. 31, 1899, S. 200.

b) Chr. Huygens, Abh. üb. d. Licht, Leiden 1878 (Ostw. Klass. 1903, No. 20, 83).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) E. Reusch, Pogg. Ann., Bd. 132, 1867, S. 441 und Bd. 147, 1872, S. 307.

H. BAUMHAUER 1) machte dann 1879 seine Messer-Methode bekannt und Mügge<sup>2</sup>) bemerkte 1883, daß ein zwischen zwei gegenüberliegenden Mittelecken gepreßtes Spaltungsstück zuweilen als Ganzes in die in bezug auf (0112) symmetrische Lage umklappt.

Nachdem Tschermak 3) 1882, durch die geometrische, auch in der Spaltung wiederkehrende Ähnlichkeit zwischen Kalkspat- und Natronsalpeterkristallen angeregt, an letzteren die gleiche Zwillingsbildung nach (0212) durch Pressung erhalten und Mügge 4) 1886 ähnliche "Druckzwillinge" an Wismut, Antimon und Diopsid erzielt hatte. erkannte man die allgemeine Bedeutung solcher "künstlichen" oder besser "mechanischen" Zwillingsbildung. Dazu kam. daß Mügge<sup>5</sup>) auf Grund seiner Untersuchungen am Kalkspat betonte, daß zwar das Achsenkreuz der deformierten Kristallpartie symmetrisch zu dem gleichen Achsenkreuz der nichtdeformierten liege, daß aber die Kristallflächen des deformierten Teiles, auf dessen Achsenkreuz bezogen, im allgemeinen andere Indizes (und mithin auch andere physikalische Bedeutung) hätten als vor der Deformation diejenigen Flächen, aus denen jene hervorgingen; daher schloß er, daß diejenigen natürlichen Zwillingslamellen des Eisenglanzes, die nach BAUER 6) auf (0001) von (0221) begrenzt sind, durch natürliche Pressung entstanden sein könnten 7), was er dann durch eingehende Messungen am Eisenglanz von Elba sicher stellte 8); ähnliches ergab sich für natürliche Zwillingslamellen von Korund, Rutil, Titanit u. a.

Einen besonderen Fortschritt verdankt man Liebisch 9), der 1887 erkannte, daß der äußere Vorgang solcher mechanischen Zwillingsbildung mit derjenigen "homogenen Deformation" identisch sei. die man in der Mechanik und in der Elastizitätslehre als "einfache Scherung" bezeichnet. Indem Liebisch die von W. Thomson 10) und P. G. Tait 10) entwickelte Begriffsbildung 11) auf Reusch's Defor-

<sup>1)</sup> H. BAUMHAUER, Zeitschr. f. Krist., Bd. 3, 1879, S. 588.

<sup>2)</sup> O. Mügge, N. Jahrb., 1883, Bd. I, S. 32, 81; s. auch ibid., 1889, Bd. I, S. 247.

<sup>3)</sup> G. TSCHERMAK, Min. Mitt., 1882, Bd. 4, S. 117. Durch eine briefl. Mitteilung von Herrn Geheimrat P. v. Groth erfahre ich, daß vor Tschermak schon der Hüttenmeister Ulrich in Oker a. H. Zwillingslamellen am Natronsalpeter hergestellt, jedoch nichts darüber publiziert hat; er sandte s. Z. Präparate an Reusch, Groth u. a.

<sup>4)</sup> O. MÜGGE, N. Jahrb., 1886, Bd. I, S. 183.

b) O. Mügge, N. Jahrb., 1883, Bd. I, S. 285.

<sup>6)</sup> M. BAUER, Zeitschr. d. geol. Ges., Bd. 26, 1874, S. 191.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) O. Mügge, N. Jahrb., 1884, Bd. I, S. 216. 8) O. MÜGGE, N. Jahrb., 1886, Bd. II, S. 35.

<sup>9)</sup> TH. LIEBISCH, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1887, S. 435; N. Jahrb., Beil.-Bd. 6, 1889, S. 105; Physik. Kristall. 1891, S. 104; Grundr. phys. Krist. 1896, S. 449.

<sup>10)</sup> W. THOMSON und TAIT, Handb. d. theoret. Physik, deutsch v. H. HELMHOLTZ

u. G. WERTHEIM, Bd. I, 1, S. 118. Braunschweig 1871.

Die wichtigsten Begriffe findet man in einem der folgenden Kapitel ("Begriffe") dargestellt.

mation des Kalkspates übertrug, gelangte er zu einer einfachen und widerspruchslosen Darstellung dieser Vorgänge als "einfacher

Schiebungen nach Gleitflächen".

In der Folgezeit fand Mügge an einer ganzen Reihe natürlicher sowie künstlicher <sup>1</sup>) Kristalle solche Schiebungen auf, entdeckte an dem triklinen BaCdCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O Schiebungen nach irrationalen <sup>2</sup>) Gleitflächen und leitete für die durch Schiebungen bewirkte Änderung der Flächenindizes eine allgemeingültige Transformationsformel <sup>2</sup>) ab, welche die vorher von Liebisch für Kalkspat gegebene als Spezialfall umfaßte; gleichzeitig machte er "reziproke" Schiebungen bekannt, wo die Gleitfläche der einen gleich der zweiten Kreuzschnittebene der anderen ist und umgekehrt.

Schließlich zeigte Mügge<sup>3</sup>), daß manche Umwandlung einer Kristallart in eine andere durch einfache Schiebungen eingeleitet wird, derart, daß die Gleitflächen der einen zu Symmetrieebenen der anderen werden

(z. B. Aragonit  $\rightarrow$  Kalkspat,  $\alpha$ -Leucit  $\geq \beta$ -Leucit).

## Ellipsoidgesetz.

LIEBISCH ging 1887 (l. c.) bei seiner Darlegung einfacher Schiebungen von dem "Deformationsellipsoid" homogener Deformationen aus.

Wir wollen hier zunächst zeigen, daß durch einfache Schiebungen eine Kugel wirklich in ein dreiaxiges Ellipsoïd übergeht und wie dessen Orientierung und Konstanten von den Elementen der Schiebung abhängen.

In beistehender Figur 5 sind die Kugel und ihr Deformationskörper mit einer Ebene (der Zeichenebene) zum Schnitt gebracht, die parallel der Gleitrichtung  $\eta_1$  und normal zur Gleitfläche  $K_1$  liegt, d. i. die "Ebene der Schiebung";  $\eta_1$  sei von links nach rechts gerichtet,  $K_1$  gehe durch das Kugelzentrum. Wir legen die X-Achse ||  $\eta_1$  und die Z-Achse normal dazu in die Zeichenebene und untersuchen in dieser die Schnittkurve des Deformationskörpers, also die Deformationskurve des Kreises, deren variabler Radiusvektor r heiße; sein variabler Winkel mit +X heiße  $\varphi$ . Die zu  $K_1$  parallelen und in die Zeichenebene oberhalb  $K_1$  einschneidenden Ebenen legen laut der Definition einer Schiebung Wege parallel  $\eta_1$  zurück, die

<sup>1)</sup> Vielleicht gehören hierher auch durch Druck bewirkte Knickungen flüssiger Kristalle, deren Interferenzbilder denjenigen gewöhnlicher Kristallzwillinge gleichen (Vorländer u. Hauswaldt, Nova Acta Acad. Halle, Bd. 90, 1909, S. 112, Taf. 24—52).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) O. Mügge, N. Jahrb., Beil.-Bd. 6, 1889, S. 274; vgl. auch ibid., 1889, Bd. II, S. 98, sowie 1894, Bd. I, S. 106.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) O. Mügge, N. Jahrb., Beil.-Bd. 14, 1901, S. 246.

proportional dem Abstande von  $K_1$  sind, die Verschiebung von  $K_1$  selbst ist gleich Null. Legt die von  $K_1$  um die Längeneinheit entfernte Ebene die Strecke s zurück, so heißt s die "Größe der Schiebung". Im Abstande z beträgt also die Verschiebung zs.

Nun ist  $zs = rs \sin \varphi$  und

 $\mathbf{r}^2 + \mathbf{s}^2 \mathbf{r}^2 \sin^2 \varphi - 2 \mathbf{s} \mathbf{r}^2 \sin \varphi \cos \varphi = 1$ , mithin, wenn wir  $\frac{1}{\mathbf{r}^2} = \mathbf{R}$  setzen,

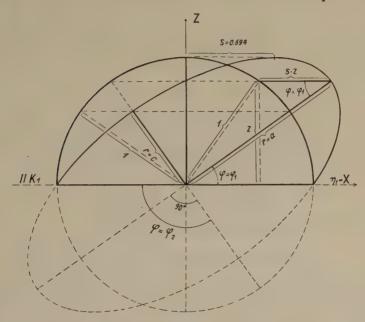


Fig. 5.

Schnitt durch Kugel und Ellipsoid | der Ebene der Schiebung (Kalkspat).

I. 
$$R = 1 + s^2 \sin^2 \varphi - 2s \sin \varphi \cos \varphi$$
.

Um den größten und den kleinsten Radius r=a und r=c der Deformationskurve zu finden, ermitteln wir, wann R ein Minimum oder ein Maximum wird; es gilt hierfür

II.  $\frac{dR}{d\varphi} = 2s^2 \sin\varphi \cos\varphi - 2s(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) = 0, \text{ also } s\sin\varphi \cos\varphi$  $= \cos^2\varphi - \sin^2\varphi, \text{ oder}$ 

 $s = \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi$ , oder  $\operatorname{tg}^2 \varphi = 1 - \operatorname{stg} \varphi$ , mithin

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{s}{2} \pm \sqrt{1 + \frac{s^2}{4}} \text{ und } \operatorname{ctg} \varphi = \frac{s}{2} \pm \sqrt{1 + \frac{s^2}{4}}.$$

Hieraus ergeben sich 2 Werte  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ , wo  $\operatorname{tg} \varphi_1 = -\operatorname{ctg} \varphi_2$ , Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

d. h.  $|\varphi_2-\varphi_1|=90^\circ$ , der maximale Radius r=a und der minimale r=c stehen also senkrecht aufeinander.

Um zu finden, ob  $\ll \varphi_1 < 90^\circ$  dem Maximum a oder dem Minimum c zugehört, bilden wir

III. 
$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d} \varphi^2} = 2 \,\mathrm{s}^2 \,(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) + 8 \,\mathrm{s} \sin \varphi \cos \varphi; \,\mathrm{dieser} \,\mathrm{Ausdruck}$$

wird für  $\varphi = \varphi_1 < 90^\circ$  positiv, folglich hat  $r = \sqrt{\frac{1}{R}}$  für  $\varphi_1 < 90^\circ$  ein

Maximum, für  $\varphi_2 > 90^{\circ}$  ein Minimum, r=a schließt also mit +X einen spitzen Winkel ein, r=c einen stumpfen (vgl. Fig 5).

Setzen wir jetzt in Formel I a bzw. c für r ein und  $\varphi_1$  bzw.  $\varphi_2$  für  $\varphi$ , so wird

$$\begin{split} &\frac{1}{a^2} \!= \! 1 + \mathrm{s}^2 \sin^2 \varphi_1 - 2 \mathrm{s} \sin \varphi_1 \, \cos \varphi_1 \, \mathrm{.und} \\ &\frac{1}{\mathrm{c}_2} \!= \! 1 + \mathrm{s}^2 \sin^2 \varphi_2 - 2 \mathrm{s} \sin \varphi_2 \cos \varphi_2 \, ; \end{split}$$

substituiert man nach II s durch  $\operatorname{ctg} \varphi_1 - \operatorname{tg} \varphi_1$  und ebenso  $\operatorname{s} \sin \varphi_1 \cos \varphi_1$  durch  $\cos^2 \varphi_1 - \sin^2 \varphi_1$ , so wird

$$\frac{1}{a_2} = \sin^2 \varphi_1 + \frac{\sin^4 \varphi_1}{\cos^2 \varphi_1} = \frac{\sin^2 \varphi_1}{\cos^2 \varphi_1} (\cos^2 \varphi_1 + \sin^2 \varphi_1) = \operatorname{tg}^2 \varphi_1.$$

Folglich ist  $a = \operatorname{ctg} \varphi_1$ , und ebenso findet man  $c = \operatorname{ctg} \varphi_2 = \operatorname{tg} \varphi_1$ 

$$\frac{a}{c} = 1$$
,  $a - c = \text{ctg } \varphi_1 - \text{tg } \varphi_1 = s$ .

Der Kreisradius hat also in der einen Richtung die Elongation a-1, in der anderen die Kontraktion 1-c erfahren.

Gehen wir nun von der Deformationskurve zum Deformationskörper über, legen die Y-Achse senkrecht zur Zeichenebene XZ und bedenken, daß in der Richtung Y, da sie senkrecht zur Ebene XZ der Schiebung liegt, keine Längenänderung des Kugelradius stattfinden kann.

Für einen beliebigen Punkt  $x_1 y_1 z_1$  der Kugeloberfläche gilt  $x_1^2 + z_1^2 = 1 - y_1^2$ ; durch die Deformation geht die Strecke  $x_1$  in  $x_2$  über, wo  $x_2 = x_1 + sz_1$ , folglich ist nach der Deformation

IV. 
$$1 - y_1^2 = x_2^2 - 2s x_2 z_1^2 + s^2 z_1^2 + z_1^2.$$

Transformiert man jetzt die Koordinaten von dem bisherigen System X, Y, Z auf das neue a, Y, c, wo a und c gegen X und Z um  $\varphi_1$  gedreht sind, und nennt die neuen Koordinaten unseres Punktes x, y, z, so wird  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x} \cos \varphi_1 - \mathbf{z} \sin \varphi_1$ ,  $\mathbf{y}_1 = \mathbf{y}, \mathbf{z}_1 = \mathbf{z} \cos \varphi_1 + \mathbf{x} \sin \varphi_1$ , folglich geht Gleichung IV über in

$$\begin{array}{l} 1-\mathbf{y}^{2}=\mathbf{x}^{2}\cos^{2}\varphi_{1}-2\,\mathbf{x}\,\mathbf{z}\sin\varphi_{1}\cos\varphi_{1}+\mathbf{z}^{2}\sin\varphi_{1}-2\mathrm{s}\left(\mathbf{x}\cos\varphi_{1}\right.\\ -\,\mathbf{z}\sin\varphi_{1}\right)\,(\mathbf{z}\cos\varphi_{1}+\mathbf{x}\sin\varphi_{1})+\mathbf{s}^{2}\mathbf{z}^{2}\cos^{2}\varphi_{1}+2\mathbf{s}^{2}\,\mathbf{x}\,\mathbf{z}\sin\varphi_{1}\cos\varphi_{1}\\ +\,\mathbf{s}^{2}\,\mathbf{x}^{2}\sin^{2}\varphi_{1}+\mathbf{z}^{2}\cos^{2}\varphi_{1}+2\,\mathbf{x}\,\mathbf{z}\sin\varphi_{1}\cos\varphi_{1}+\mathbf{x}^{2}\sin^{2}\varphi_{1}. \end{array}$$

Berücksichtigt man, daß s= $\cot g \varphi_1 - \cot g \varphi_1$ , so erhält man nach kleinen Umformungen für die rechte Seite dieser Gleichung

$$\begin{array}{c} {\bf x^2 \sin^2 \varphi_1 + z^2 \cos^2 \varphi_1 + \frac{z^2 \cos^4 \varphi_1}{\sin^2 \varphi_1} + \frac{{\bf x^2 \sin^4 \varphi_1}}{\cos^2 \varphi_1}} \\ {\rm oder} \ {\bf x^2 \sin^2 \varphi_1 \frac{(\cos^2 \varphi_1 + \sin^2 \varphi_1)}{\cos^2 \varphi_1} + z^2 \cos^2 \varphi_1 \frac{(\sin^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_1)}{\sin^2 \varphi_1}} \end{array}$$

also  $1 - y^2 = x^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_1 + z^2 \operatorname{ctg}^2 \varphi_1$  und schließlich, da  $\operatorname{ctg}^2 \dot{\varphi}_1 = a^2$  und  $\operatorname{tg}^2 \varphi_1 = c^2$  ist,

$$\frac{x^2}{a^2} + y^2 + \frac{z^2}{c^2} = 1$$
,

das ist aber die Gleichung eines Ellipsoides mit den Achsen a, 1, c. Da  $a = \frac{1}{c}$ , so ersieht man hieraus zugleich, daß das Deformationsellipsoid das gleiche Volumen hat wie die anfängliche Kugel.

Es sei noch erwähnt, daß die Fig. 5 mittels der Schiebungselemente des Kalkspates konstruiert ist;  $\varphi_1=35^{\circ}26'$ ,  $\varphi_2=125^{\circ}26'$ , a=1,406, c=0,712, a-c=s=0,694.

## Maximum der Kippung.

Wir fragen: welche Fläche beschreibt bei einer einfachen Schiebung den größten Drehungswinkel?

In der Fig. 6, die wieder für Kalkspat gezeichnet ist, hat alles die gleiche Bedeutung wie in Fig. 5 des vorigen Kapitels; nach dem letzteren muß die gesuchte Fläche (mit dem größten Drehungswinkel) offenbar senkrecht zur Ebene XZ der Schiebung, also zur Zeichenebene liegen. Obige Frage vereinfacht sich demnach zu folgender: für welchen Radiusvektorr der Deformationsellipse a, c ist der Winkeld, den er (in der Fig. 6 entgegen dem Uhrzeigersinn) durchlaufen muß, um in diejenige Lage zu gelangen, die er vor der Schiebung hatte, ein Maximum?

Ist  $\varphi$  der Winkel zwischen dem variabeln Radius rund + X, so ist

 $\sin \delta = s z \sin \varphi$ , und da  $z = \sin (\delta + \varphi)$ , so  $\sin \delta = s \sin \varphi \sin (\delta + \varphi)$  und nach kleinen Umformungen

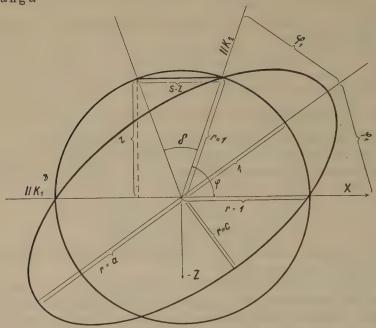
I. 
$$\operatorname{ctg} \delta = \frac{1 - \operatorname{s} \sin \varphi \cos \varphi}{\operatorname{s} \sin^2 \varphi}$$
, mithin für  $\delta_{\max}$  oder  $\delta_{\min}$ .
$$\frac{\operatorname{d} \operatorname{ctg} \delta}{\operatorname{d} \varphi} = \frac{\operatorname{s} \sin \varphi \left( \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi \right) - 2 \cos \varphi \left( 1 - \operatorname{s} \sin \varphi \cos \varphi \right)}{\sin^3 \varphi} = 0.$$
oder  $\operatorname{s} \sin \varphi \left( \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi + 2 \cos^2 \varphi \right) = 2 \cos \varphi$ ,

mithin  $2 \operatorname{ctg} \varphi = s$ ; da nach dem vorigen Kapitel  $s = 2 \operatorname{ctg} 2 \varphi_1$ , wo  $\varphi_1$  der halbe spitze Winkel der beiden Kreisschnittsebenen, so ist

 $\varphi=2\ \varphi_1$  die Bedingung für Maximum oder Minimum von  $\delta;\ 2\ \varphi_1$  ist aber der Winkel, den die 2. Kreisschnittsebene  $K_2$  mit der Gleitfläche  $K_1$ , also mit +X bildet.

Folglich erfährt diejenige Fläche die größte¹) Kippung, welche in die Lage der 2. Kreisschnittsebene

gelangt.



 ${\bf Fig.~6.} \\ {\bf Maximaler~Drehungswinkel~S~(Kalkspat)}.$ 

Setzt man in I  $\varphi = 2 \varphi_1$ , so erhält man den maximalen Drehungswinkel; es ergibt sich, wenn man zugleich s = 2 ctg  $\varphi_1$  setzt,

$$\cot \delta = \frac{1 - 2 \cot 2 \ \varphi_1 \sin 2 \ \varphi_1 \cos 2 \ \varphi_1}{2 \cot 2 \ \varphi_1 \sin^2 2 \ \varphi_1}$$

$$\cot \delta = \frac{1 - 2 \cot 2 \ \varphi_1 \sin^2 2 \ \varphi_1}{2 \cot 2 \ \varphi_1 - \cot 2 \ \varphi_1} = \cot 2 \ (90 - 2 \ \varphi_1),$$

also  $\delta = 2 (90-2 \varphi_1)$  ist der maximale Drehungswinkel.

# Begriffe.

1. "Homogen" heißt eine Deformation dann, wenn Punkte einer beliebigen Geraden, die vor der Deformation untereinander gleiche

 $<sup>^{1}</sup>$ ) Daß es sich um Maximum und nicht um Minimum handelt, ist unmittelbar aus der Figur oder auch daraus evident, daß die Gleitfläche  $K_{1}$  die Kippung Null erfährt, also dem Minimum entspricht.

Abstände hatten, auch nach derselben untereinander gleiche Abstände besitzen, und wenn zwei beliebige Parallelen auch nach der Deformation parallel bleiben.

- 2. "Reine homogene Deformation" heißt eine Deformation, wenn drei zueinander senkrechte Kugeldurchmesser angegeben werden können, die ohne Richtungsänderung in die Hauptachsen des "Deformationsellipsoides" übergehen 1).
- 3. "Einfache Schiebungen" gehören zu den "homogenen", aber nicht zu den "reinen homogenen" Deformationen und haben folgende Eigenschaften.
- 4. Alle Punkte verschieben sich in einer und derselben Richtung  $\eta_1$ , der "Gleitrichtung".
- 5. Der Verschiebungsbetrag jedes Punktes ist proportional seinem senkrechten Abstande von einer und derselben Tangentialebene  $K_1$  des deformierten Kristalles, der "Gleitfläche" <sup>2</sup>).
- 6. Eine Kugel mit dem Radius 1 geht in ein Ellipsoid mit den Achsen a, 1, c über, welches "Deformationsellipsoid" heißt.
- 7. a und c heißen "Hauptachsen der Schiebung", a—1 heißt" Haupt-Elongation", 1—c "Haupt-Kontraktion".
  - 8.  $a \times c = 1$ , also bleibt das Volumen konstant.
- 9. Die Größe a heißt auch "Verhältnis der Schiebung"; a =  $\cot \varphi_1$ , wo  $2 \varphi_1$  der spitze Winkel der beiden Kreisschnittsebenen des Deformationsellipsoides ist.
- 10. Der Verschiebungsbetrag s im Abstande 1 von der Gleitfläche K, heißt "Größe der Schiebung";

$$s = a - c = a - \frac{1}{a} = \operatorname{ctg} \varphi_1 - \operatorname{tg} \varphi_1 = 2 \operatorname{ctg} 2\varphi_1;$$
  
 $a = \frac{s}{2} + \sqrt{1 + \frac{s^2}{4}} \text{ und } c = -\frac{s}{2} + \sqrt{1 + \frac{s^2}{4}}$ 

11. Die Gleitfläche K<sub>1</sub> bezeichnet man als die "erste" Kreisschnittsebene des Ellipsoides, die zweite Kreisschnittsebene heißt K<sub>2</sub>.

12. Die zur Gleitrichtung  $\eta_1$  parallele und zur Gleitfläche  $K_1$  normale Ebene S heißt "Ebene der Schiebung"; in ihr liegen a und c.

13. Der Winkel  $\vartheta$ , den die Normale der Gleitfläche  $K_1$  bei einer einfachen Schiebung beschreibt, heißt "Schiebungswinkel"),  $tg \vartheta = s$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) So sind z. B. die durch allseitigen Druck oder durch gleichförmige Erwärmung bewirkten Formänderungen monokliner oder trikliner Kristalle im Gegensatz zu allen anderen Kristallen keine "reinen" homogenen Deformationen. Groth's Definition der "homogenen Deformationen" (Physik. Krist. 1905, S. 205) umfaßt hiernach nur die reinen homogenen Deformationen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Das Wort "Gleitfläche" schließt also im Gegensatz zu "Kristallfläche" nicht nur den Begriff einer Richtung, sondern zugleich denjenigen eines Niveaus in sich!

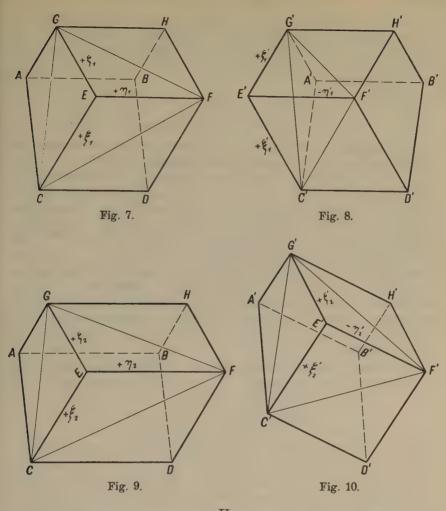
- 14. Die Schnittlinie  $\eta_2$  der Ebene S der Schiebung und der zweiten Kreisschnittsebene  $K_2$  heißt, wenn sie rational ist, "Grundzone".
- 15. Die parallel  $\eta_1$  und die parallel  $\eta_2$  liegenden Flächen sind die einzigen, die ihren ursprünglichen geometrischen und physikalischen Charakter bei der einfachen Schiebung bewahren; überdies erfahren die parallel  $\eta_1$  liegenden Flächen keine Kippung.
- 16. Die beiden Kreisschnittsebenen  $K_1$  und  $K_2$  entsprechen den einzigen zwei Flächen, welche keine Verzerrung erleiden, ihr Radius ist also gleich dem Radius der ursprünglichen Kugel;  $K_2$  bedeutet diejenige Fläche, welche bei der Deformation den größten Winkel beschreibt, er beträgt  $\delta = 2(90-2\varphi_1)$ .
- 17. Zwei an einem Kristall auftretende Schiebungen mit den Kreisschnittsebenen  $K_1$  und  $K_2$ , bzw.  $K'_1$  und  $K'_2$  heißen "reziprok", wenn  $K_1 = K'_2$  und  $K_2 = K'_1$ .

## Symmetrie-Effekt.

I.

In Fig. 7 bedeuten ABCD die Gleitfläche K1, ACEG die 2. Kreisschnittsebene  $K_2$ , CDEG und EFGH zwei der Gleitrichtung  $\eta_1$  parallele Flächen; deren Schnittlinien mit  $K_2$  seien  $\xi_1$  und  $\zeta_1$ . Durch einfache Schiebung geht also K<sub>2</sub> = ACEG über in K<sub>2</sub>' = A'C'E'G', wo K<sub>2</sub>' zu K2 symmetrisch liegt in bezug auf die Gleitsläche K1 und zugleich auch in bezug auf die zu n normale Ebene (in der Fig. 7 nicht dargestellt); die Lagen von CDEF und EFGH bleiben sich parallel, ihre neuen Lagen sind also symmetrisch zu den alten in bezug auf die zu ihrer Schnittlinie  $\eta_1$  normale Ebene. Folglich gehen auch die drei Richtungen  $+\xi_1, +\eta_1, +\zeta_1$  als Schnittlinien jener drei Ebenen in eine Lage über, die zu der anfänglichen symmetrisch ist in bezug auf die zu  $\eta_1$  normale Ebene, also gehen  $+\xi_1$ ,  $+\eta_1$ ,  $+\zeta_1$ , über in  $+\xi_1'$ ,  $-\eta'_1$ ,  $+\zeta'$  (Fig. 8). Eine Kristallfläche CFG, die vor der Schiebung (Fig. 7) auf  $+\xi_1$ ,  $+\eta_1$ ,  $+\zeta_1$  die Strecken CE, FE, GE abschneidet, erzeugt nach der Schiebung (Fig. 8), auf  $+\xi_1'$ ,  $-\eta_1'$ ,  $+\zeta_1'$  wieder die gleichen Strecken C'E', F'E', G'E'.

¹) Ist P die für eine einfache Schiebung nötige Schubkraft in kg pro qcm, so heißt in der Mechanik  $G=\frac{P}{\mathcal{P}}$  der "Schiebungsmodul". Diese Beziehung gilt aber nur für elastische Schiebungen (reine Formelastizität), während bei "einfachen Schiebungen der Kristalle nach Gleitflächen"  $\mathcal{P}$  nicht variabel ist. Dieses ist der fundamentale Unterschied beider Vorgänge, welche nur in rein kinematischer Hinsicht ident sind.



II.

In Fig. 9 bedeuten ACEG die Gleitfläche  $K_1$ , ABCD die 2. Kreisschnittebene  $K_2$ ,  $\eta_2$  die Schnittlinie zwischen  $K_2$  und der "Ebene der Schiebung", CDEF und EFGH zwei beliebige  $\eta_2$  parallele Flächen. Bei einfacher Schiebung bleibt also die Lage von  $K_1$  sich parallel, ebenso die Lagen der in  $K_1$  liegenden Schnittlinien  $+\xi_2$  und  $+\zeta_2$ , deren neue Lage also symmetrisch zu der alten ist in bezug auf  $K_1$ ;  $+\eta_2$  klappt in eine Richtung  $+\eta_2'$  um, die zu der ursprünglichen symmetrisch ist in bezug auf die zur Gleitrichtung normale Ebene (in der Fig. 9 nicht gezeichnet), folglich ist  $-\eta_2'$  symmetrisch zu  $+\eta_2$  in bezug auf die Gleitfläche  $K_1$  selbst. Mithin gehen die drei Richtungen  $+\xi_2$ ,  $+\eta_2$ ,  $+\zeta_2$  in die Richtungen  $+\xi_2'$ ,  $-\eta_2'$ ,  $+\zeta_2'$  über,

die zu ihnen symmetrisch sind in bezug auf die Gleitfläche  $K_1$  (Fig. 10). Eine Kristallfläche CFG, die vor der Schiebung (Fig. 9) auf  $+\xi_2$ ,  $+\eta_2$ ,  $+\zeta_2$  die Strecken CE, FE, GE abschneidet, erzeugt nach der Schiebung (Fig. 10) auf  $+\xi_2$ ,  $-\eta_2$ ,  $+\zeta_2$  wieder die gleichen Strecken C'E', F'E', G'E'.

### Flächenänderung.

Das allgemeine Transformationsschema der Flächenindizes ist von Mügge<sup>1</sup>) in etwa folgender Weise abgeleitet worden.

In Fig. 7 seien wieder (vgl. voriges Kapitel)  $\eta_1$  die Gleitrichtung, ABCD die Gleitfläche  $K_1$ , ACEG die 2. Kreisschnittebene  $K_2$ , CDEF und EFGH zwei der Gleitrichtung  $\eta_1$  parallele Flächen. Daher gehen die drei Flächen ACEG, CDEF und EFGH über in die gleichwertigen A'C'E'G', C'D'E'F' und E'F'G'H'. In bezug auf das übliche Koordinatensystem X, Y, Z habe EFGH die Indizes  $(h_1 k_1 l_1)$ , ACEG die Indizes (h k l) und CDEF die Indizes  $(h_3 k_3 l_3)$ . Diese drei Flächen machen wir, da sie bei der Schiebung ihre Indizes nicht verändern, zu Fundamentalflächen, EFGH zu (100), ACEG zu (010), CDEF zu (001); ihre Schnittkanten, die in bezug auf X, Y, Z die Indizes  $\xi_1 = [u_1 \ v_1 \ w_1]$ ,  $\eta_1 = [u \ v \ w]$ ,  $\zeta_1 = [u_3 \ v_3 \ w_3]$  haben, werden daher  $\xi_1 = [100]$ ,  $\eta_1 = [010]$ ,  $\zeta_1 = [001]$ .

Nunmehr erhält die beliebige Fläche CFG, die in bezug auf XYZ die Indizes (p q r) hat, in bezug  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\zeta_1$  die neuen Indizes  $p_1 q_1 r_1$ , wo

$$I.\begin{cases} \varrho \, p_1 = \frac{u_1 \, p + v_1 \, q \, + w_1 \, r}{u_1 + v_1 + w_1} \\ \varrho \, q_1 = \frac{u \, p \, + v_2 \, + w_1}{u \, + v \, + w} \\ \varrho \, r_1 = \frac{u_3 \, p \, + v_3 \, q \, + w_3 \, r}{u_3 \, + v_3 \, + w_3} \end{cases}$$

Da nun durch Schiebung unsere Koordinatenachsen  $+\xi_1$ ,  $+\eta_1$ ,  $+\zeta_1$  übergehen in  $+\xi_1$ ,  $-\eta_1$ ,  $+\zeta_1$ , so geht CFG mit den Indizes  $(p_1q_1r_1)$  über in C'F'G' (Fig. 8) mit  $(p_1'q_1'r_1')$ , wo  $p_1'=-p_1$ ,  $q_1'=q_1$ ,  $r_1'=-r_1$ . Wir wollen nun die Fläche  $(p_1'q_1'r_1')$  auf das Koordinatensystem X', Y', Z' des deformierten Kristalles beziehen, welches sich offenbar zu dessen System  $\xi_1'$ ,  $\eta_1'$ ,  $\xi_1'$  so verhält wie im undeformierten Kristall X, Y, Z zu  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\xi_1$ ; daher haben wir einfach die Gleichungen I nach p, q, r aufzulösen und für p, q, r zu setzen p', q', r' und für  $p_1$ ,  $q_1$ ,  $r_1$  analog  $p_1'$ ,  $q_1'$ ,  $r_1'$ . Setzen wir noch der Kürze wegen

O. Mügge, N. Jahrb., 1889, Bd. II, S. 108 und ibid., Beil.-Bd. 6, 1889, S. 286.
 Vgl. Liebisch, Grundriß phys. Krist., 1896, S. 19, wo die Formeln für den allgemeinsten Fall gegeben sind, daß auch die Einheitsfläche geändert wird.

$$\alpha \begin{cases} u_1 + v_1 + w_1 = d_1 \\ u + v + w = d \\ u_3 + v_3 + w_3 = d_3, \end{cases}$$

so erhalten wir

$$II. \begin{cases} \varrho \; p' = d_1 \; p'_1 \; (v \; w_3 - w \; v_3) - d \; q'_1 \; (v_1 \; w_3 - w_1 \; v_3) + d_3 \; r'_1 \; (v_1 \; w - w_1 \; v) \\ \varrho \; q' = -d_1 \; p'_1 \; (u \; w_3 - w \; u_3) + d \; q'_1 \; (u_1 \; w_3 - w_1 \; u_3) - d_3 \; r'_1 \; (u_1 \; w - w_1 \; u) \\ \varrho \; r' = d_1 \; p'_1 \; (u \; v_3 - v \; u_3) - d \; q'_1 \; (u_1 \; v_3 - v_1 \; u_3) + d_3 \; r'_1 \; (u_1 \; v - v_1 \; u) \end{cases}$$

Setzt man hierin  $p_1' = -p_1$ ,  $q_1' = q_1$ ,  $r_1' = -r_1$  und für  $p_1$ ,  $q_1$ ,  $r_1$  die Ausdrücke der Gleichungen I sowie für  $d_1$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  die Ausdrücke der Gleichungen  $\alpha$  ein, so folgt

III. 
$$\begin{cases} \varrho \, p' = -\left(u_{1} \, p + v_{1} \, q + w_{1} \, r\right) \left(v \, w_{3} - w \, v_{3}\right) - \left(u \, p + v \, q + w \, r\right) \\ \left(v_{1} \, w_{3} - w_{1} \, v_{3}\right) - \left(u_{3} \, p + v_{3} \, q + w_{3} \, r\right) \left(v_{1} \, w - w_{1} \, v\right) \\ \varrho \, q' = +\left(u_{1} \, p + v_{1} \, q + w_{1} \, r\right) \left(u \, w_{3} - w \, u_{3}\right) + \left(u \, p + v \, q + w \, r\right) \\ \left(u_{1} \, w_{3} - w_{1} \, u_{3}\right) + \left(u_{3} \, p + v_{3} \, q + w_{3} \, r\right) \left(u_{1} \, w - w_{1} \, u\right) \\ \varrho \, r' = -\left(u_{1} \, p + v_{1} \, q + w_{1} \, r\right) \left(u \, v_{3} - v \, u_{3}\right) - \left(u \, p + v \, q + w \, r\right) \\ \left(u_{1} \, v_{3} - v_{1} \, u_{3}\right) - \left(u_{3} \, p + v_{3} \, q + w_{3} \, r\right) \left(u_{1} \, v - v_{1} \, u\right) \end{cases}$$

Wählt man die obigen der Gleichrichtung  $\eta_1$  parallelen Flächen EFGH und CDEF so, daß erstere überdies der Y-Achse, letztere überdies der Z-Achse des Koordinatensystems X, Y, Z parallel läuft, so erhalten sie die Indizes  $(h_1 \ 0 \ l_1)$  und  $(h_3 \ k_3 \ 0)$  statt  $(h_1 \ k_1 \ l_1)$  und  $(h_3 \ k_3 \ l_3)$  und die Gleichungen III gehen in die wesentlich einfacheren über

IV. 
$$\begin{cases} \rho \, p' = p \, (u \, h + v \, k + w \, l) - 2 \, h \, (u \, p + v \, q + w \, r) \\ \rho \, q' = q \, (u \, h + v \, k + w \, l) - 2 \, k \, (u \, p + v \, q + w \, r) \\ \rho \, r' = r \, (u \, h + v \, k + w \, l) - 2 \, l \, (u \, p + v \, q + w \, r) \end{cases}$$

Löst man die Gleichungen IV nach p, q, r auf, so erhält man wieder die gleiche Form, nur mit Vertauschung von p und p', q und q', r und r'. Geht also durch eine Schiebung eine Fläche (pqr) in (p'q'r') über, so geht durch die gleiche Schiebung eine Fläche (p'q'r) in (pqr) über.

Soll nun eine Fläche pqr in sich selbst übergehen, also p':q':r'=p:q:r sein, so ersieht man hierfür aus den Gleichungen IV zu-nächst zwei Bedingungen, deren jede ausreicht.

1. Wenn up + vq + wr = 0, d. h. die Fläche (pqr) muß der Gleichrichtung  $\eta_1 = [uvw]$  parallel laufen.

2. Wenn p=h, q=k, r=l, d. h. die Fläche (pqr) muß mit der 2. Kreisschnittsebene (hkl) ident sein.

Wir werden aber alsbald sehen, daß die 2. Bedingung eine Fläche eines ganzen Flächenbüschels betrifft, welches bei der Schiebung ident bleibt.

Die Gleichungen IV zeigen, daß eine rationale Fläche (p q r) nur dann in eine rationale Fläche (p' q' r') übergeht, wenn [u v w]

und (h k l) rational sind. In obigem haben wir [u v w] als Gleitrichtung  $\eta_1$  und (h k l) als 2. Kreisschnittsebene K<sub>2</sub> betrachtet. Das vorige Kapitel lehrt uns aber, daß die Flächenveränderung die gleiche wird, wenn (h k l) die Rolle einer Gleitfläche K, übernimmt, derart, daß [u v w] dabei zur Schnittlinie η, zwischen 2. Kreisschnittsebene und Ebene der Schiebung wird. Diese Schiebung (ist "reziprok" zu der ersteren und) unterliegt also dem gleichen Transformationsschema IV mit den gleichen Konstanten h, k, l, u, v, w wie jene. Nun können aber von den vier Elementen einer Schiebung  $\eta_1, \eta_2, K_1, K_2$ im allgemeinen  $^1$ ) nur zwei rational sein, nämlich entweder  $\eta_1$  und  $K_2$ oder  $\eta_2$  und  $K_1$ . Geht also ein trikliner Kristall eine Schiebung ein nach rationaler Gleitrichtung  $\eta_1$  mit rationaler 2. Kreisschnittsebene K<sub>2</sub>, so sind η<sub>2</sub> und K<sub>1</sub> irrational. Die hierzu reziproke Schiebung verläuft also längs  $\eta_2 = [\mathbf{u} \ \mathbf{v} \ \mathbf{w}]$  als irrationaler Gleitrichtung mit K<sub>1</sub> = h k l als irrationaler 2. Kreisschnittsebene. Beziehen wir diese letztere (reziproke) Schiebung auf drei irrationale Koordinatenachsen  $\xi_2, \eta_2, \zeta_2,$  wo  $\xi_2$  und  $\zeta_2$  innerhalb der irrationalen 2. Kreisschnittsebene liegen und  $\eta_2$  die irrationale Gleitrichtung ist, so sind die Indizes von  $[\eta_2] = [u \ v \ w]$  und ebenso die Indizes von  $(\xi_2, \zeta_2) = (h \ k \ l)$ irrational. Die Ableitung der Gleichungen IV sowie die Betrachtungen des vorigen Kapitels erfolgten aber ohne irgendwelche Voraussetzung über Rationalität<sup>2</sup>), sie gelten also auch für den vorliegenden Fall. Ist mithin p u + q v + r w = 0 oder (p q r) = (h k l), so wird (p' q' r') = (p q r), wo u, v, w, h, k, l sämtlich irrational sind. bleibt das irrationale Flächenbüschel [u v w] bei der Schiebung ident, ebenso die irrationale 2. Kreisschnittsebene (h k l). Diese Identität muß aber auch für die reziproke Schiebung gelten, welche nach der rationalen Gleitrichtung  $\eta_1$  mit der rationalen 2. Kreisschnittsebene K, erfolgte.

Mithin bleiben bei jeder Schiebung nur diejenigen und alle diejenigen Flächen ident, welche entweder  $\eta_1$  oder  $\eta_2$  parallel laufen; eines dieser 2 Flächenbüschel ist im allgemeinen irrational, das andere aber muß rational sein, falls erfahrungsgemäß alle rationalen Flächen bei der Schiebung rational bleiben sollen. 3)

¹) Ausgenommen sind sämtliche Schiebungen regulärer Kristalle und spezielle Schiebungen hexagonaler, rhomboedrischer, tetragonaler, rhombischer und monokliner, aber keine Schiebungen trikliner Kristalle; die Ausnahmen ergeben sich offenbar aus der Existenz eines rechten Winkels zwischen 2 Kristallkanten  $[\eta_1]$  und  $[K_1, K_2]$  oder zwischen 2 Kristallflächen  $(K_1)$  und  $(\eta_1, \eta_2)$ .

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Es war daher auch stets von "Flächen" statt von "Kristallflächen", von "Schnittlinien" statt von "Kristallkanten" und von "Flächenbüscheln" statt von "Zonen" die Rede.

<sup>3)</sup> Bezieht man die rationalen Flächen eines deformierten Kristallteiles auf ein rationales Koordinatensystem des nicht deformierten, so erhalten sie im all-

Hierdurch erhalten die beiden Fällen I und II des Symmetrie-Effektes im vorigen Kapitel erst ihre prinzipiell gegensätzliche Bedeutung. Im Fall I (Fig. 7 u. 8) seien  $\eta_1$  und  $K_2$  rational; dann können geschlossene Komplexe bestimmter rationaler Kristallflächen in eine Lage übergehen, die zu der alten symmetrisch ist in bezug auf die zu  $\eta_1$  normale Ebene. Diese Schiebungen lassen sich primären Zwillingen "2. Art" zuordnen, wo die Achse  $\eta_1$  der Hemitropie rational und die Verwachsungsfläche  $K_1$  irrational ist.

Im Fall II seien  $K_1$  und  $\eta_2$  rational; dann können geschlossene Komplexe bestimmter rationaler Kristallflächen in eine Lage übergehen, die zu der alten symmetrisch ist in bezug auf die Gleitfläche  $K_1$ . Diese Schiebungen lassen sich primären Zwillingen "1. Art" zuordnen, wo die Ebene  $K_1$  der Hemitropie rational und zugleich Verwachsungsfläche ist.")

In Spezialfällen sind alle vier Schiebungselemente  $\eta_1,\,\eta_2,\,K_1,\,K_2$  rational, und zwar stets dann und nur dann, wenn die Ebene der Schiebung eine mögliche Kristallfläche ist.

Der im vorigen Kapitel geschilderte und soeben für rationale Flächen gedeutete Symmetrie-Effekt gilt zunächst lediglich für die Orientierung der Flächen im Raum, nicht aber für die Orientierung von Vektoren innerhalb dieser Flächen. Daher ist auch die Orientierung des deformierten Kristalles zum ursprünglichen durch den Symmetrie-Effekt im allgemeinen, und zwar in folgenden beiden Fällen, nicht eindeutig bestimmt:

- 1. wenn das Symmetrie-Zentrum fehlt;
- 2. wenn weder in der Ebene der Schiebung noch normal zu ihr eine geradzählige Deckbewegungsachse vorhanden ist.

Das Verschiebungsschema ergibt in jedem dieser beiden Fälle zwei mögliche Orientierungen des deformierten Kristalles zu dem nicht deformierten; im ersten Fall lassen sich die beiden Orientierungen durch Inversion ineinander überführen, im zweiten Fall durch Hemitropie um die Normale der Ebene der Schiebung.

Ein Beispiel für den ersten Fall liefern vielleicht Schiebungen des nach è hemimorphen rhombischen Stefanit nach  $K_1=(110)$  mit  $K_2=(1\overline{3}0)$ , ein Beispiel für den zweiten Fall wahrscheinlich Schiebungen des Dolomit nach  $K_1=(02\overline{2}1)$  mit  $K_2=(0\overline{1}11)$ .

gemeinen irrationale Indizes; rational werden letztere nur: bei regulären Kristallen stets, falls  $K_1$  und  $K_2$  rational, bei hexagonalen, rhomboedrischen und tetragonalen stets dann und nur dann, wenn  $K_1$  und  $K_2$  normal zur Basis liegen und rational sind.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. auch E. v. Fedorow, Schrift. russ. Miner. Ges. Petersburg, Bd. 26, S. 433, 1890 (Ref. N. Jahrb., 1893, Bd. I, S. 7).

#### Anhang.

Für Lehrzwecke eignet sich vielleicht im Verein mit Fig. 5 die beistehende Fig. 11, welche Flächenveränderungen des Kalkspates zeigt; die Achsenschnitte nach

der Verschiebung erblickt man links oben.

Ferner sind lehrreich die von Mügge 1) beschriebenen 2 Schiebungsmodelle (1. für  $\eta_1$  rational, 2. für  $K_1$  rational), auf denen man übrigens mit Bleistift die Spur jeder beliebigen Fläche durch Linien darstellen kann, um dann durch Ausführung der Schiebung die Spur der veränderten Fläche zu erhalten.

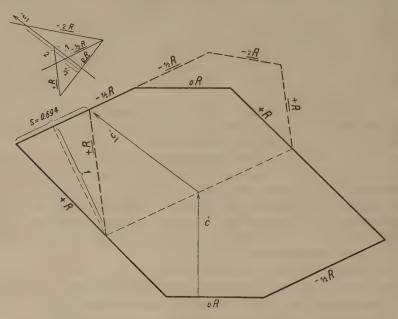


Fig. 11.
Flächenänderung am Kalkspat infolge von Schiebung.

WÜLFING'S <sup>2</sup>) Modell hat den Nachteil, daß es nur die 1. und 2. Kreisschnittsebene versinnbildlicht und überdies eine Drehung von "Kristallbausteinen" einführt, von welcher noch weniger bekannt ist als von den letzteren; selbst bei Annahme von Kristallmolekeln ist man keineswegs zur Annahme solcher Drehungen genötigt, da der gewünschte Effekt auch durch einfache Schiebung innerhalb eines homogen gedachten Moleküls oder durch Atomverschiebungen innerhalb eines inhomogen gedachten Moleküls erreicht wird. Überdies muß Wülfing sich vor die Frage gestellt sehen, ob sich das Molekül des Kalkspates im Sinne einer rechten oder einer linken Schraube um die Gleitrichtung dreht. <sup>3</sup>) Schließlich entsprechen die an Wülfing's

<sup>1)</sup> O. Mügge, Zentralbl., 1912, S. 417.

<sup>2)</sup> E. A. Wülfing, ibid., 1913, S. 28.

<sup>3)</sup> Vgl. auch H. BAUMHAUER, Zeitschr. f. Krist., Bd. 3, 1879, S. 591; dann W. Thomson, Math. and phys. papers, (3), 1890, S. 422; ferner W. Voigt, Ann. Phys., Bd. 39, S. 332, 1890, sowie P. v. Groth, Physik. Krist., 1905, S. 250 und O. Mügge, Zentralbl., 1913, S. 123.

Modell darzustellenden Kanäle nicht denjenigen, die beim Auftreten zweier Schiebungen prinzipiell entstehen müssen, sondern solchen, die beim Auftreten einer Schiebung zufällig entstehen können und daher gegenüber den ersteren sehr wenig Interesse haben.

### Energie.

Man kann Schiebungen durch Pressung und auch durch Erwärmung veranlassen. Durch Temperaturerhöhung wird wohl die innere Reibung verringert, so daß dann kleine durch Inhomogenitäten verursachte und überdies oft durch die Erwärmung vergrößerte Spannungen durch die Bildung von Zwillingslamellen eine Entspannung erfahren, besonders wohl dann, wenn die Größe der Schiebung gering ist, wie bei Leadhillit, Calciumchloroaluminat und (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>1</sup>); in solchen Fällen wird wohl bei erhöhter Temperatur<sup>2</sup>) im Gegensatz zu niederer Temperatur Pressung Schiebungen herbeiführen, was an Leadhillit und vielleicht auch an Anhydrit, Aragonit, K, SO, und (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> geprüft werden könnte. Häufig mag auch eine durch Erwärmen bewirkte Annäherung des Winkels der beiden Kreisschnittsebenen an 90° die Schiebungen erleichtern. Da (NH<sub>4</sub>), SO<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur durch Pressung nur Schiebungen nach (110) = K, mit (130) = K2, durch Erhitzen aber auch die reziproken Schiebungen nach  $K_1 = (130)$  mit  $K_2 = (110)$  erfährt<sup>1</sup>), so würde hier, da der Schiebungsbetrag für reziproke Schiebungen gleich ist, längs (130) eine größere innere Reibung anzunehmen sein als längs (110). KClO<sub>3</sub> erfährt durch Pressung Schiebungen nach (001), (100), (110) und [110], durch Erhitzen aber nur diejenigen nach (001) (Fischer, l. c. S. 32). An Aragonit ist selbst bei hoher Temperatur und bei seiner Umwandlung in Kalkspat von Schiebung nach (130) nichts zu beobachten, ebenso fehlt die reziproke Schiebung bei Kalkspat, Wismut, Eisenglanz, Rutil, Titanit u. a.

Am Leadhillit und an  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  sind Schiebungen nach (310) und nach [110] beobachtet, nicht aber nach (110) und nach [130], an Calciumchloroaluminat nach (110) und [310], nicht aber nach (130) und [110], an Nickelnatriumuranylazetat nach (110) und [310], nicht nach (130) und [110], obwohl die Größe der Schiebung für jene nicht realisierten Schiebungen dieser drei monoklinen Körper etwas kleiner ist als diejenige der beobachteten Schiebungen. Das Nickelnatriumuranylazetat erfordert zur Erzeugung der Schiebung einen Druck von ungefähr 10 Atmosphären in der Richtung  $\eta_1$ .

<sup>1)</sup> P. FISCHER, N. Jahrb., Beil.-Bd. 32, S. 20, 1911.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vielleicht wirde man bei hohen Temperaturen durch Pressung auch z. T. an solchen Körpern einfache Schiebungen bewirken können, die bei Zimmertemperatur nichts von dieser Fähigkeit verraten. Auch ein allseitiger Druck von einigen tausend Atmosphären könnte den Erfolg von Pressungen begünstigen (vgl. S. 104, Anm. 4).

Die eine einfache Schiebung begleitende Energieänderung ist noch in keinem Fall der Größe nach oder auch nur dem Vorzeichen nach experimentell ermittelt worden. Führt man einen Kristall durch Pressung vollkommen in Zwillingsstellung über, so ist im Kristallinnern nichts gegenüber dem Anfangszustand geändert. Ein Teil der von uns geleisteten Arbeit ist zur Überwindung der inneren Reibung verbraucht und in Wärme umgewandelt und wird als solche wieder abgeführt; ein anderer Teil wurde zur Überwindung elastischer Kräfte zwischen den Molekeln und vielleicht auch chemischer Kräfte innerhalb der Molekeln 1) verwendet, jedoch bei Erreichung der neuen mit der anfänglichen identen Gleichgewichtslage im vollen Betrage als Wärme zurückgeliefert und abgeführt; ein dritter Teil wird, wenn eine Vergrößerung der Oberflächenenergie infolge Flächenveränderung eintritt, tatsächlich verbraucht, kann aber dadurch, daß man Rückschiebung in die anfängliche Form bewirkt, in Gestalt von Wärme, oder aber durch Umkristallisation als Wärme plus osmotische Arbeit, im vollen Betrage wieder gewonnen werden, da ja jener Zuwachs der Oberflächenenergie freie, also disponible Energie darstellt.

Findet aber keine Oberflächenveränderung statt, wie z. B. bei Überführung eines Kalkspat-Spaltungsrhomboeders in Zwillingslage, so wird die gesamte von uns geleistete Arbeit in Wärme (oder allgemeiner in Strahlungsenergie) verwandelt (ebenso wie bei Überführung eines optischen Antipoden in den anderen).

Im Hinblick auf diese Betrachtungen ist es von Interesse, daß nach Beobachtungen von W. Schwarz<sup>2</sup>) und von mir<sup>3</sup>) die am Kobalt- und am Nickel-Natriumuranylazetat durch Pressung (oder durch Erwärmung) bewirkten Schiebungen bei Aufhebung des Druckes (oder bei Abkühlung) spontan rückläufig werden, obwohl die Winkelmessung der in einer kleinen Presse aufs Goniometer gebrachten Kristalle ergab, daß die Kristallflächen ihre gesetzmäßigen Drehungen wenigstens bis auf einige Minuten genau ausgeführt hatten. Die Ursache ist vielleicht, daß diese Körper den ihnen durch die Flächenänderung aufgezwungenen, also freien Betrag von Energie besonders schnell wieder abgeben. Dieses Verhalten würde vielleicht bei besonders großer Vermehrung der Oberflächenenergie, also wohl dann zu erwarten sein, wenn die durch Schiebungen entstehenden neuen Flächenindizes sehr ungewöhnliche oder komplizierte sind. treten vielleicht Schiebungen relativ häufig an mimetischen Kristallen auf, wo sie ja ähnliche Flächen ineinander überführen. So entstehen durch die Schiebungen am Nickelnatriumuranvlazetat sowie

<sup>1)</sup> W. Voigt, Göttinger Nachr., 1896, S. 146.

<sup>2)</sup> W. Schwarz, Umkehrbare Umwandlungen, Preisschrift Göttingen, 1892, S. 48.

auch am (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (bis auf eine Fläche) und am (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>1</sup>) lediglich solche Flächenarten, die auch primär auftreten, während z. B. an erstgenanntem Körper die nicht realisierten Schiebungen nach (130) oder [110] die primären Flächen z. T. in neuartige überführen würden.2)

Die an obigen Uranyldoppelazetaten durch Pressung bewirkten Schiebungen ergaben Zwillingslamellen, so daß nicht nur die Oberflächenenergie, sondern auch die innere (vielleicht elastische) Energie, diese nämlich längs den Zwillingsgrenzen, geändert ist. Könnten wir, wie es bei Kalkspat bisweilen gelingt, einen ganzen Kristall jener Azetate in Zwillingslage überführen, so hätten wir hiermit nur die Oberflächenenergie des Kristalles, nicht auch seine innere Energie verändert. Es wäre von großem Interesse, ob auch dann bei Aufhebung des Druckes der Kristall die anfängliche Gleichgewichtslage sofort zurückgewinnt.

Jedenfalls aber repräsentieren die an obigen Azetaten erzeugten Schiebungen einen reversibeln Vorgang, der, wenn man die Pressung und die spontane Rückschiebung in einem großen Wärmebad sich vollziehen läßt, zu einem isothermen Kreisprozeß wird; hierbei liefert der Kristall die gesamte von uns geleistete Arbeit als "maximale äußere Arbeit" zurück.

Am Kalkspat verlaufen die Schiebungen nach W. Voigt<sup>3</sup>) allerdings wesentlich anders als die spontan rückläufigen der obigen Uranvlazetate. Indem Voigt den Druck maß, der für verschieden orientierte Kalkspatparallelepipede zur Erzeugung von Zwillingsbildung gerade ausreichte, und dann die  $\| \eta_1 \|$  längs  $K_1$  scherende Druckkomponente berechnete, erhielt er für die verschiedenen Parallelepipede Druckdifferenzen, die außerhalb der Messungsfehler lagen. Voigt kam zu dem Resultat, daß ein Teil der Arbeit für intramolekulare Umlagerungen verbraucht werde und daß diese bereits bei einer Drehung der zweiten Kreisschnittsebene um 1' vollendet seien. Daher strebt nach Voigt der Kalkspat nicht etwa erst dann freiwillig der neuen Gleichgewichtslage zu, wenn K<sub>2</sub> = (1011) ihren halben Kippungswinkel, also etwa 190, zurückgelegt hat, sondern bereits nach einer Drehung um 1', so daß also schon nach solch geringer Drehung ein freiwilliges Zurückgehen in die Anfangslage nicht eintreten würde.

Umlagerungen innerhalb des Molkeküls könnten bei Schiebungen eines mit unsymmetrischem C-Atom begabten Körpers diesen in seinen optischen Antipoden überführen. Deformiert man die eine Hälfte eines solchen Körpers, so würden bei nachfolgender Auflösung des-

<sup>1)</sup> P. FISCHER, I. c., S. 4.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu E. v. Fedorow über ein "Minimumproblem in der Lehre von der Symmetrie", N. Jahrb., 1894, Bd. I, S. 56.
3) W. Voigt, 1. c., S. 149.

selben ebenso viele rechts- wie linksdrehende Molekeln in Lösung gehen und die letztere inaktiv erscheinen. An dem rhombisch hemiedrischen  $\mathrm{Mg}(\mathrm{C_4H_5O_6})_2\cdot 4\mathrm{H_2O}$  bringen die Schiebungen aber eine derartige Änderung des Moleküls erwiesenermaßen nicht hervor¹).

## Lage der Gleitflächen.

Einfache Schiebungen führen häufig zu ausgezeichneter Absonderung parallel der Gleitfläche, mag dieselbe rational oder irrational sein.

Die Absonderung mancher Korunde nach (1011) fiel schon Mons<sup>2</sup>) auf, diejenige mancher Eisenglanze erwähnt Hausmann<sup>3</sup>).

So läßt sich am Kalkspat die verschobene Partie recht leicht längs (0112) abspalten 4) und diese Fläche liefert einen vorzüglichen Reflex. A. Brezina 5) maß den Winkel zwischen dieser künstlichen Absonderungsfläche und einer nicht deformierten Spaltfläche (1011) = 37° 29¹/₂′, berechnet = 37° 27¹/₂′.

Mügge 6) fand den Winkel zwischen den Absonderungen nach  $K_1 = (100)$  und  $K_1 = (001)$  von  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$  gleich 66° 22', berechnet 66° 30'/2 und den Winkel zwischen den Absonderungen der zwei irrationalen Gleitflächen des Titanit

von Renfrew = 
$$54^{\circ}$$
 10'  
, Miask =  $54^{\circ}$  26' berechnet =  $54^{\circ}$  18'.

P. Fischer?) maß am  $KClO_3$  den Winkel zwischen (001) und der Absonderung nach  $K_1$  (100) gleich 70° 19′, berechnet = 70° 18′.

Oft ist aber auch die Absonderung nach Gleitflächen weniger vollkommen, so daß die Messung Abweichungen von zwei und mehr Graden gegenüber der berechneten Lage ergibt.

Meist stimmen viel genaner mit der theoretischen Lage der Gleitfläche diejenigen Winkel überein, die man zwischen einer ebenen Kristallfläche oder Spaltfläche und deren gekipptem Flächenteil mißt.

So maß A. Brezina<sup>8</sup>) an künstlich längs (0112) deformiertem

<sup>1)</sup> A. Johnsen, l. c., S. 251

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Mohs, Grundr. Mineral., Bd. I, 1822, S. 277.

<sup>8)</sup> HAUSMANN, Handb. Mineral., Bd. I, 1828, S. 326.

<sup>4)</sup> Nach Brewster (Edinburgh Journ. Sc., Bd. 18, 1828, S. 311) beobachtete schon Hungens diese Absonderung, doch scheint mir, daß diesem nur ein Stück mit einer Zwillingslamelle (mit Interferenzfarben) vorgelegen hat (Abh. üb. d. Licht, Ostw. Klass., No. 20, S. 83).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) A. Brezina, Zeitschr. f. Krist., Bd. 4, 1880, S. 518.

<sup>6)</sup> O. Mügge, N. Jahrb., 1889, Bd. I, S. 171 bzw. 1889, Bd. II, S. 102.

P. FISCHER, N. Jahrb., Beil.-Bd. 32, 1911, S. 36.
 A. BREZINA, Zeitschr. f. Krist, Bd. 4, 1880, S. 519.

Kalkspat  $\stackrel{>}{\sim} (0\overline{1}11) : (0\overline{1}11) \text{ (gekippt)} = 38^{\circ} 18', \text{ berechnet} = 38^{\circ} 17'$ und  $\stackrel{>}{\sim} (01\overline{1}1) : \underline{(01\overline{1}1)} \text{ (verzerrt)} = 74^{\circ} 56^{1}/_{2}', \text{ berechnet} = 74^{\circ} 55'$ und Mügge 1) an

Wismut  $\stackrel{>}{\sim} (0001)$  (Spaltfläche):  $(02\overline{2}1) = 2^{\circ} 20'$ , berechnet =  $2^{\circ} 19'$ .

Hiernach scheinen die Gleitflächen außerhalb der Messungsfehler von +1' nicht von der geforderten Lage abzuweichen.

Was die Dicke von Schiebungslamellen anbetrifft, so hat R. W. Wood?) dieselbe für manche Lamellen von  $\mathrm{KClO_3} \parallel \mathrm{K_1} = (001)$  zu  $0.2\,\mu$  berechnet. Ich maß die Dicke von Aragonitlamellen  $\parallel \mathrm{K_1} = (110)$ , die durch Erhitzen entstanden waren, auf einer Platte  $\parallel (001)$  u. d. M. mittels Okularschraubenmikrometers zu  $1\,\mu$ .

Auf S. 130 findet man in einer Tabelle zusammengestellt die Lage der Schiebungsrichtung  $\eta_1$  und der 2. Kreisschnittsebene  $K_2$  oder der Gleitfläche  $K_1$  und der Grundzone  $\eta_2$ , ferner den Winkel  $\varphi$  zwischen  $K_1$  und  $K_2$  und die Größe s der Schiebung für die in der Literatur mir in dieser Hinsicht bekannt gewordenen Substanzen 3).

An den mit einem Fragezeichen versehenen Substanzen sind die Schiebungen bisher nicht künstlich erzeugt, sondern nur aus den Eigenschaften natürlicher Zwillingslamellen gefolgert, so z. B. beim Eisenglanz aus der Flächenbegrenzung vieler Lamellen, bei Baryt 4) aus Absonderung nach der rationalen Zwillingsebene (110) der Lamellen, bei Dolomit daraus, daß die Zwillingslamellen auf die Dolomite natürlich gepreßter Gesteine beschränkt sind.

Auch die Zwillingslamellen der triklinen Feldspäte nach (010) sowie nach [010] scheinen vielfach sekundär zu sein, weshalb hier der Winkel  $\varphi$  der beiden Kreisschnittsebenen sowie die Größe s der Schiebung gegeben seien  $^5$ ):

	$\varphi$	S
Albit	85° 59'	0,142
Oligoklas	86° 32′	0,122
Andesin	86° 14′	0,132
Labradorit	860 8'	0,136
Anorthit	85° 40′	0,152
A 41 -1-1	0701011: 000000	0.000 him 0.00

Anorthoklase 87°16′ bis 89°26′, 0,096 bis 0,020.

<sup>1)</sup> O. Mügge, N. Jahrb., 1886, Bd. I, S. 184.

<sup>2)</sup> R. W. Wood, Physik. Zeitschr., Bd. 10, 1903, S. 916.

<sup>3)</sup> Isomorphe Körper mit analogen Schiebungen sind in der Tabelle stets nur durch ein Glied der Reihe vertreten.

<sup>4)</sup> M. BAUER, N. Jahrb., 1891, Bd. I, S. 250.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Über die hierbei zugrunde gelegten Konstanten vgl. A. Johnsen, Anh. z. d. Abhandl. Berliner Akad., 1912, S. 38; bei Mikroklin ist  $\nearrow \gamma$  für die Berechnung der Lage des rhombischen Schnittes nicht genau genug bekannt (zumal er sehr nahe an 90° liegt).

	$[\eta_1]$	(K <sub>2</sub> )			
Substanz	oder	oder	<i>₹</i> 9	S	Symmetrieklasse
	. (K <sub>1</sub> )	$[\eta_2]$			
	(110)	(113)	700 21 8/ /	0,707	reg. Holoedrie
Eisen	$(112)$ $(01\bar{1}2)$	$(0\bar{1}1\bar{2})$ $(0\bar{1}11)$	70° 31 ³/₄¹ 86° 38'	0,118	rhomboedr. Hemiedrie
Wismut	(0112)	(0111)	70°51 3/4'	0.694	7 7
Kalkspat Natronsalpeter	(0112)	(0111)	690 221	0,753	37 27
? Eisenglanz	(0111)	(0112)	84084	0,206	_n n
? Dolomit	(0221)	(0111)	73°37′	0,588	rhomboedr. Tetartoedrie
?Pyrargyrit	$(01\bar{1}4)$	(0110)	77°10′	0,456	2. hemim. Tetartoedrie
?Rutil	(011)	$(0\bar{3}1)$	83° 37′ 86° 16′	0,224	tetrag. Holoedrie rhomb. Holoedrie
Aragonit	(110)	(130) (130)	880374	0.048	
Karnallit Kalisalpeter	(110)	(130)	88° 50'	0,041	ה ה ה
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(110)	$(1\overline{3}0)$	88° 48′	0,041	<i>n n</i>
TINO <sub>3</sub>	(120)	(120)	88046'	0,043	77 79
Anhydrit 1)	(101)	(101)	83° 30′	0,228	n n
? Baryt	(110)	(110)	78° 22 1/2'	0,411	29 . 29
NH <sub>4</sub> NiCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	(110)	$(1\bar{1}0)$	880 364	0,049	n n
Y 24 77	(111) (110)	[112] (110)	88°,35′	0,049	27 N
Leucit "	(101)	(101)	÷	9	מ א
n	(011)	(011)	•	?	
$Mg''(H_5C_4O_6)_2 \cdot 4H_2O$	(110)	(110)	86°58′	0,106	rhomb. Hemiedrie
Diopsid	(001)	(100)	74010'	0,567	monokl. Holoedrie
Aethylmalonamid	(001)	(100)	83° 25 1/4'	0,231	n n
D D 077 0	(100)	(001)	830 25 1/1	0,231	27 27
$BaBr_2 \cdot \ddot{2}H_2O$	(100)	(100)	$66^{\circ}30^{1/2}$ $66^{\circ}30^{1/2}$	0,870	29 29
BaCl <sub>2</sub> "2H <sub>2</sub> O	(001)	(100) (100)	88°55'	0,038	20 20
DaO12 • 21120	(100)	(001)	88°55'	0,038	77 71 79 <b>79</b>
KClO <sub>a</sub> "	(100)	(001)	700184	0.716	77 29
27	(001)	(100)	70° 18′	0,716	ח
27	(110)	[110]	71°30′	0,669	n . n
0.000	[110]	(110)	71030	0,669	n n
?Titanit 2) Leadhillit	[110] (310)	(13Ī) [110]	73°21' 89°18*/4'	0,598	27 . 27
Leaumint	[110]	(310)	890 18 3/4	0.014	21 27
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	110	(310)	89018	0.024	37 97- 29 29
	(310)	[110]	890 181	0,024	70 77
Calciumchloro-					
aluminat	(110)	[310]	870 42 1/24	0,080	27 27.
Nickelnatrium-	[310]	(110)	87042 1/2	0,080	27 27
nickeinatrium- uranylazetat	[310]	(110)	860 19 1/21	0,128	
uranyiazetat	(110)	[310]	860 19 1/2	0,128	n n
Bischofit"	[112]	(111)	780354	0,404	/ n n
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	011	(111)	830234	0,232	" "
Kryolith	? -	? 1	?	1	/ . 3 2 .
$BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$	(010)	[010]	87016 1/4	0,095	trikl. Holoedrie
T CI(SO) OTTO	[010]	(010)	870 16 1/4	0,095	27 27
$K_2\mathrm{Cd}(\mathrm{S}\ddot{\mathrm{O}}_4)_2 \cdot 2\mathrm{H}_3\mathrm{O}$	[010]	(010)	88°1'	0,069	27 29
KMnCl <sub>3</sub> "2H <sub>2</sub> O	[101]	?(111)	9	2,009	n n
	?(111)	[101]	?	9	77 77
n	(222)	[-02]	1		n n

¹) Aufstellung Hessenberg, wonach  $\parallel$  (001) die beste und  $\parallel$  (100) die schlechteste Spaltbarkeit herrscht.

²) Aufstellung Descloizeaux; bei Aufstellung Naumann wird  $\eta_1 = [111]_r$ 

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Aufstellung Descloizeaux; bei Aufstellung Naumann wird  $\eta_1 = [111]$   $K_2 = (161)$ .

#### Kanäle.

G. Rose <sup>1</sup>) beschrieb 1869 "hohle Kanäle" im Kalkspat, die an die Durchkreuzung zweier Lamellen nach (0112) und (1102) gebunden sind; längs der Schnittlinie dieser beiden Gleitflächen liegt die Achse des Kanals, dessen normaler Querschnitt ein Parallelogramm ist mit einem Winkel von 90° 4′ oben und unten, der offenbar von (1210) halbiert wird, während (1014) den spitzen Supplementwinkel halbiert.

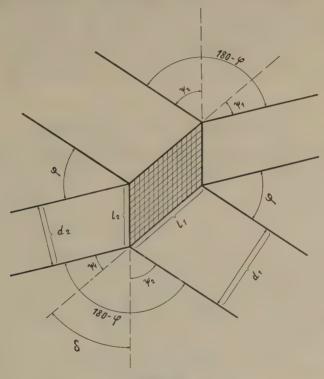


Fig. 12.

Ganz allgemein muß bei Durchkreuzung zweier Schiebungen parallel der Schnittlinie der 2 Gleitflächen ein Kanal mit parallelogrammatischem Querschnitt entstehen. Der das Parallelogramm bestimmende Winkel hängt ab von dem Winkel zwischen den 2 Gleit-

<sup>1)</sup> G. Rose, Abhandl. Berliner Akad., 1868, S. 57, Taf. II, Berlin 1869; außer obigen Kanälen beschreibt hier Rose auch solche, die durch Schiebungen nach nur einer Ebene und das Hinzutreten von Spaltungsrissen ebenfalls am Kalkspat zustande kommen; diese Kanäle haben jedoch keine prinzipielle Bedeutung.

flächen, von dem Winkel  $\varphi$  zwischen den 2 Schiebungsrichtungen und von den Größen der 2 Schiebungen. Legt man eine Fläche F durch die beiden Schiebungsrichtungen, wie Fig. 12 zeigt, so bilden auf ihr die Spuren der beiden Gleitflächen den spitzen  $\Rightarrow \varphi$ , durch die eine Schiebung erfährt die Spur der anderen Gleitfläche eine Drehung  $\psi_1$  und durch die andere Schiebung erfährt die Spur der einen Gleitfläche eine Drehung  $\psi_2$ , dann mündet der Kanal in der Fläche F mit einer parallelogrammatischen Öffnung (in Fig. 12 doppelt schraffiert), deren Winkel  $\delta = 180 - (\varphi + \psi_1 + \psi_2)$ ; hieraus und aus der Richtung des Kanales zu den 2 Gleitflächenspuren ermittelt man den Kanalquerschnittswinkel  $\omega$ ; haben beide Schiebungen die gleiche Ebene der Schiebung, so ist direkt  $\omega = \delta = 180 - (\varphi + \psi_1 + \psi_2)$ , haben wir 2 reziproke Schiebungen, so ist  $\omega = \delta = 3 \varphi - 180$ .

Sei auf obiger Fläche F die Breite der einen Lamelle  $d_1$ , die der anderen  $d_2$ , so sind die Längen  $l_1$  und  $l_2$  der Seiten der Kanalöffnung auf F

$$l_1 = \frac{d_1}{\sin(\varphi + \psi_1)}$$
 und  $l_2 = \frac{d_2}{\sin(\varphi + \psi_2)}$ ,

Aus  $l_1$  und  $l_2$  ermittelt man wieder leicht die Breiten der beiden Seitenflächenpaare des Kanales.

## Schlagfiguren, Reißflächen, Ritzfiguren.

Die "Schlagfigur", die man bei der Körnerprobe auf einer Spaltungsfläche des Kalkspates erhält, ist schon von E. Reusch¹) gelegentlich der Entdeckung der einfachen Schiebungen genau beschrieben und auf die Schiebungen zurückgeführt worden. Eine sehr ähnliche Schlagfigur erhielt O. Mügge²) auf dem Spaltungsrhomboeder des durch analoge Schiebungen ausgezeichneten Natronsalpeters und P. Fischer³) auf den 3 Flächenpaaren (001), (110) und (110) des monoklinen, aber pseudorhomboedrischen KClO₃, das u. a. durch drei denen des Kalzits ähnliche Schiebungen nach  $K_1 = (100)$ , nach  $\eta_1 = [110]$  und  $\eta_1 = [110]$  ausgezeichnet ist.

Ebenso lassen sich die "Ritzfiguren", die man beim Ritzen von (1011) des Kalkspates längs der Höhenlinie aufwärts erhält (im Gegensatz zu abwärts, wie schon Huygens<sup>4</sup>) beobachtete), leicht auf die dabei entstehenden Schiebungen nach der Fläche (1012) zurück-

<sup>1)</sup> E. Reusch, Pogg. Ann., Bd. 132, 1867, S. 441.

O. MÜGGE, N. Jahrb., 1898, Bd. I, S. 123.
 P. FISCHER, ibid., Beil.-Bd. 32, 1911, S. 45.

<sup>4)</sup> Huygens, Abh. üb. d. Licht, Ostw. Klass., No. 20, S. 84.

führen, wie schon G. Rose 1) zeigte. Ähnliche Ritzbarkeit besitzt nach Fischer wieder KClO<sub>3</sub> auf (001), (110) und (110).

Die Könerprobe auf (0001) des Kalkspates erzeugt Schiebungen nach allen 3 Gleitflächen, und die hierbei auftretende Konkurrenz der Verschiebungen führt zu Zerrungen, welche 3 "Reißflächen" {1120} zur Folge haben; daher bildet sich eine Schlagfigur²), deren 3 einseitige Strahlen auf (0001) nach vorne rechts, nach vorne links und nach hinten geradeaus gerichtet sind.

Auf (10 $\overline{1}0$ ) des Kalkspates liefert, ebenfalls nach G. TSCHERMAK ³), die Körnerprobe u. a. einen Schlagstrahl  $\parallel$  ć, der offenbar wieder einer Reißfläche (1 $\overline{2}10$ ) entspricht. Auch beim Pressen eines Spaltungsstückes zwischen zwei gegenüberliegenden Polkanten⁴) erhält man eine der Druckrichtung parallele Reißfläche (11 $\overline{2}0$ ).

### Verhalten polymorpher Substanzen.

1. Es ist bekannt, daß bei vielen, besonders mimetischen Kristallen die durch Pressung oder Wärmezufuhr entstehenden Zwillingslamellen bei Temperaturerhöhung immer zahlreicher werden oder sich mit immer feineren Lamellen des gleichen Schiebungsgesetzes durchziehen, bis eine Umwandlung in eine neue Modifikation erfolgt, derart, daß der Symmetrieeffekt jener einfachen Schiebungen erhalten bleibt b, dagegen die Symmetrie des unverzwillingten Kristalles zum Teil verloren gehen kann, wie z. B. die Symmetrieebene (001) des Aragonit bei seiner Umwandlung in Kalkspat. Da Mallard b am K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> durch Erhitzen Schiebungen nach (110) und nach (130) erzielte, so könnte die bei 590° erfolgende Umwandlung z zu einer hexagonalen (statt wie bei Aragonit und bei Kalisalpeter zu einer trigonalen) Modifikation führen. Die der Umwandlung monokliner Kristalle in

<sup>1)</sup> G. Rose, Abh. Berliner Akad., 1868, S. 73.

<sup>2)</sup> G. TSCHERMAK, Lehrb. d. Miner., 2. Aufl., 1885, S. 132, Fig. 236 b.

<sup>3)</sup> G. TSCHERMAK, l. c., Fig. 236a.

<sup>4)</sup> O. Mügge, N. Jahrb., 1883, Bd. I, S. 36, der auch natürliche Absonderungsflächen von {1120} beschrieb (N. Jahrb., 1889, Bd. I, S. 247); vgl. auch H. Baumhauer, Zeitschr. f. Krist., Bd. 3, 1879, S. 591.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) D. h. die zwischen deformiertem und undeformiertem Kristall bestehende Symmetrie wird zu derjenigen eines einzigen Kristalles; der Begriff der Symmetrie eines Zwillings ist prinzipiell verschieden von demjenigen der Symmetrie eines einfachen Kristalles, da in letzterem parallele Richtungen gleichwertig sind, in ersterem aber nicht.

<sup>6)</sup> E. MALLARD, Bull. Soc. min. France, Bd. 5, 1882, S. 156.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>) R. NACKEN, N. Jahrb., Beil.-Bd. 24, 1907, S. 29, sowie H. MÜLLER, ibid., Bd. 30, 1909, S. 3.

rhomboedrische vorausgehenden Schiebungen verlaufen soweit bekannt, stets nach zwei reziproken Elementen (110) und [310] oder (130) und [110], wie bei  $(N H_4)_8 H (SO_4)_2$ , Leadhillit, Kalziumchloroaluminat, Nickelnatriumuranylazetat im Gegensatz zu den rhombischen Kristallen.

2. Schließlich kann man fragen, ob gewisse, bei der Umwandlung nicht beteiligte Schiebungen einer Modifikation ihr Analogon bei einer anderen Modifikation haben können. So geht das monokline K Cl  $O_3$  Schiebungen nach (001), (100), (110) und [110] ein, seine bei  $255^{\circ}$  erfolgende Umwandlung in eine rhombische Modifikation ist aber nach P. Fischer 1) nur mit Schiebungen nach (001) verknüpft; unsere Frage lautet jetzt: vermag diese rhombische Modifikation Schiebungen nach (110) mit  $K_2$  = (110) einzugehen? Die experimentelle Entscheidung würde in diesem Falle nicht allzu schwierig sein.

### Verhalten isomorpher Körper.

Über die Analogie isomorpher Körper hinsichtlich einfacher Schiebungen ist wenig bekannt.

 $BaBr_2 \cdot 2\,H_2\,O$  geht reziproke Schiebungen nach (100) und nach (001) ein, das isomorphe Ba $I_2 \cdot 2\,H_2\,O$  sicher solche nach (100) mit  $K_2{=}(001);\,Ba\,Cl_2 \cdot 2\,H_2\,O$  gestattet zwar ebenfalls reziproke Schiebungen nach (100) und (001), doch besitzt es einen stark abweichenden  ${>\!\!\!\!/}\beta$  und gilt als nicht isomorph mit den vorhergehenden  $^2).$ 

Die Natriumuranyldoppelazetate<sup>3</sup>) von Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Zn, Mg scheinen sämtlich monoklin, isomorph und durch einander ähnliche Schiebungen ausgezeichnet zu sein, doch ist bisher nur das Ni-Salz genauer untersucht, welches reziproke Schiebungen nach (110) und [310] eingeht.

Die oberhalb  $126^{\circ}$  stabile trigonale Modifikation von K N O<sub>3</sub> und die oberhalb  $219^{\circ}$  stabile trigonale Modifikation von Rb N O<sub>3</sub> bilden nach Wallerant 1 unter Druck Schiebungen nach 3 Rhomboederflächen und sind anscheinend isomorph (beide stark negativ doppelbrechend). In der Reihe K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> usw. wo R = K, Rb, Cs ist, sind, obwohl dieselbe in anderen Beziehungen sehr gut untersucht ist, Schiebungen nur am K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ausgeführt

<sup>1)</sup> P. FISCHER, N. Jahrb., Beil.-Bd. 32, 1911, S. 46.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) О. МÜGGE, N. Jahrb., 1888, Bd. I, S. 131 und 1889, Bd. I, S. 130; vgl. auch Groth, Chem. Krist., Bd. I, 1906, S. 236.

<sup>8)</sup> A. Johnsen, N. Jahrb., Bd. 23, 1911, S. 237.

<sup>4)</sup> F. WALLERANT, Bull. Soc. fr. min., Bd. 28, 1905, S. 325.

worden; am  $K_2$  SO<sub>4</sub> handelt es sich nach Mallard's <sup>1</sup>) Angaben wohl um reziproke Schiebungen nach (110) und (130), bei Erhitzung entstehend, am  $(NH_4)_2$  SO<sub>4</sub> nach P. Fischer <sup>2</sup>) um gleiche Schiebungen (wovon diejenigen nach (110) auch bei Zimmertemperatur durch Druck entstehen) und am  $K_2$  CrO<sub>4</sub> um Schiebungen nach undefiniertem Gesetz, ebenfalls durch Erhitzung bewirkt <sup>8</sup>).

Die miteinander isomorphen monoklinen Kristalle von  $(NH_4)_3 H(SO_4)_2$  und  $K_3 H(SO_4)_2$  gehen nach Fischer (l. c.) reziproke Schiebungen nach (310) und [110] ein, nach Gossner (vgl. unten) anscheinend auch  $K_3 H(SeO_4)_2$ . Die miteinander isomorphen triklinen Kristalle von  $K_2 Mn(SO_4)_2 \cdot 2 H_2 O$  und  $K_2 Cd(SO_4)_2 \cdot 2 H_2 O$  sind nach Mügge<sup>4</sup>) durch reziproke Schiebungen nach (010) und [010] ausgezeichnet, vielleicht auch  $(NH_4)_2 Cd(SeO_4)_2 \cdot 2 H_2 O$ . Von Mineralien nenne ich Korund, Eisenglanz und wohl auch Ilmenit, dann Rutil und Zinnstein, während Zirkon zwar zuweilen Zwillinge nach (101), aber keine Lamellenbildung zeigt.

Was die mit Kalkspat isomorphen Mineralien betrifft, so konnte ich Zwillingslamellen nur an Eisenspat beobachten, aber nicht durch Pressung (bei Zimmertemperatur) herstellen.

Es wäre von Interesse, Mischkristalle von zwei in bezug auf Schiebungen ähnlichen oder auch unähnlichen Körpern auf ihre Deformierbarkeit zu prüfen. So beobachtete Gossner hicht nur an  $(\mathrm{NH_4})_3\,\mathrm{H}(\mathrm{SO_4})_2\,$  und  $\mathrm{K_3}\,\mathrm{H}(\mathrm{SO_4})_2\,$  beim Erwärmen die später von P. Fischer (l. c.) charakterisierten Schiebungen, sondern erhielt auch beim Erhitzen der wohl mit ihnen isomorphen Mischkristalle von  $55,35\,^{\circ}/_{\!\!0}\,$   $\mathrm{NH_4})_3\,\mathrm{H}(\mathrm{SO_4})_2\,$  und  $44,65\,^{\circ}/_{\!\!0}\,$   $\mathrm{K_3}\,\mathrm{H}(\mathrm{SO_4})_2\,$  anscheinend analoge Zwillingslamellen.

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Schiebungen nach Richtung und Größe bei einigen zwar auch sonst einander ähnlichen, aber weder mischbaren noch chemisch völlig analogen Körpern wie Kalkspat, Natronsalpeter und KClO<sub>8</sub>, dann KNO<sub>8</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Beziehungen zwischen Spaltflächen, Translationsebenen und Gleitflächen.

1. Spaltung und Translation. Ein Vergleich zwischen der Lage der Spaltungsflächen und der Translationsebenen zeigt, daß beide

<sup>1)</sup> E. MALLARD, Bull. Soc. min. France, Bd. 5, 1882, S. 155.

<sup>2)</sup> P. Fischer, N. Jahrb., Beil.-Bd. 32, 1907, S. 4.

<sup>3)</sup> H. BAUMHAUER, Zeitschr. d. geol. Ges., Bd. 35, 1883, S. 639.

<sup>4)</sup> O. Mügge. N. Jahrb., 1894, Bd. I, S. 106.

<sup>5)</sup> B. Gossner, Zeitschr. f. Krist., Bd. 38, 1904, S. 162.

recht häufig zusammenfallen. Bei Bleiglanz, Anhydrit, Antimonit, Columbit, Vivianit, Gips, Leadhillit, Cyanit und dem triklinen K Mn  $\rm Cl_3$ .  $2\,\rm H_2$  O fällt die Translationsebene T mit der besten oder mit der einzigen Spaltbarkeit zusammen, wahrscheinlich auch bei Graphit, Molybdänglanz, Bruzit, Koenenit, Glimmer, Kaolin, Talk und den Chloriten. Eine Ausnahme bilden Steinsalz und Salmiak mit T = (110) statt (100) und Magnesit sowie Dolomit mit T = (0001) statt (1011). Die Translationsrichtung t fällt öfters in die Schnittlinie zweier Spaltungsflächen oder auch einer Spaltungsfläche mit der Translationsebene, wie bei Steinsalz, Salmiak, Magnesit, Dolomit, Anhydrit, Antimonglanz, Vivianit, Gips, Lorandit, Cyanit; Ausnahme: Bleiglanz?, Columbit.

2. Spaltung und Schiebung<sup>2</sup>). Die Schiebungselemente liegen häufig so, daß durch die Schiebung deutliche Spaltflächen in gleichwertige oder in ungleichwertige Spaltflächen übergeführt werden, doch liegt die Gleitfläche selbst meist keiner Spaltfläche parallel. So werden am Kalkspat und am Na NO<sub>2</sub> alle drei Spaltflächen {1011} in sich selbst übergeführt, am Wismut wird eine der deutlichen Spaltflächen {0221} in die deutliche Spaltfläche (0001) übergeführt (und umgekehrt), und die beiden andern in sich selbst; am KClO3 werden durch die Schiebungen nach (001), (100), (110) und [110] sämtliche Spaltflächen in sich selbst übergeführt; ebenso geht (001) am Leadhillit und am Kalziumchloroaluminat in sich selbst über, desgleichen am (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (SO<sub>4</sub>) und am Mg (H<sub>5</sub> C<sub>4</sub> O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, ferner die Spaltfläche (010) des K Mn Cl<sub>8</sub>·2 H<sub>9</sub> O bei dessen Schiebungen nach [101], dann die Spaltflächen {110} des Diopsid, (101) sowie (101) des K<sub>2</sub> Cd (80<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub> O und schließlich die Spaltflächen (110) und (110) des Ba Cd Cl. 4 H. O. welche gegenseitig ineinander übergehen. Am Anhydrit führen die Schiebungen nach  $K_1 = (101)$  die Spaltfläche (010) in sich selbst, die Spaltflächen (001) und (100) gegenseitig ineinander über. Ebensowürden bei Plagioklasen die Spaltflächen (001) und (010) sowie auch (110) und (110), beim Baryt die Spaltflächen (001), (110), (110) erhalten bleiben.

Dagegen erhalten die 3 Würfelflächen, nach denen das Eisen spaltet, sämtlich anderen Charakter, am monoklinen Äthylmalonamid geht zwar die deutliche Spaltfläche (100) in sich über, nicht aber die vollkommenere (101), am  $\operatorname{CoCl}_2 \cdot \operatorname{6H}_2 \operatorname{O}$  geht die gute Spaltfläche (001) in eine andere Fläche über, ebenso Spaltflächen von Rutil und Dolomit sowie die wenig deutliche Spaltfläche (110) des Titanit bei dessen Schiebungen nach [110].

 $<sup>^{1})~0.~{\</sup>tt M\ddot{u}gge},~{\tt N.~Jahrb.},~1898,~{\tt Bd.~I,~S.~147};~(010)~{\tt M\ddot{u}gge} = (100)~{\tt Dana},~{\tt System},~1892,~{\tt S.~731}.$ 

<sup>2)</sup> Über die hier genannten Körper vgl. die Tabelle S. 130.

3. Translation und Schiebung 1). Bei BaBr<sub>2</sub> 2 H<sub>2</sub>O, Leadhillit, K ClO<sub>3</sub>, K Mn Cl<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O, ? Baryt und ? Diopsid wird der Charakter der Translationsebene durch die einfachen Schiebungen nicht verändert, wohl aber bei Anhydrit, Dolomit, ? Kalkspat.

### Symmetriegruppen der Struktureigenschaften.

Da Spaltung, Translation und Schiebung zentrisch-symmetrische Vorgänge sind, so ergibt sich in bezug auf die Zahl und Anordnung gleichwertiger Strukturflächen (Spaltflächen, Translationsebenen, Gleitflächen) und in bezug auf die Zahl und Anordnung gleichwertiger Strukturrichtungen (Translationsrichtungen, Gleitrichtungen) die Möglichkeit von höchstens 11 Symmetriegruppen. Diese setzen sich aus den 32 Symmetrieklassen der Wachstums- und Auflösungsvorgänge wie folgt zusammen:

- 1. Regulär A. Holoedrie, tetraedr. Hemiedrie, plagiedrische Hemiedrie.
- 2. Regulär B. Pentagonale Hemiedrie, Tetartoedrie.
- 3. Hexagonal A. Holoedrie, hemimorphe Hemiedrie, trapezoedr. Hemiedrie, trigonale Hemiedrie.
- 4. Hexagonal B. Pyramidale Hemiedrie, erste hemimorphe Tetartoedrie, trigonale Tetartoedrie.
- 5. Rhomboedrisch A. Rhomboedr. Hemiedrie, zweite hemimorphe Tetartoedrie, trigonale Trapezoedrie.
- 6. Rhomboedrisch B. Rhomboedr. Tetartoedrie, Ogdoedrie.
- 7. Tetragonal A. Holoedrie, hemimorphe Hemiedrie, trapezoedr. Hemiedrie, sphenoidische Hemiedrie.
- 8. Tetragonal B. Pyramidale Hemiedrie, hemimorphe Tetartoedrie, sphenoïdische Tetartoedrie.
- 9. Rhombisch A. Holoedrie, Hemiedrie, Hemimorphie.
- 10. Monoklin A. Holoedrie, Hemiedrie, Hemimorphie.
- 11. Triklin A. Holoedrie, Hemiedrie.

Betrachten wir nun das Verhalten von Kristallen dieser 11 Symmetriegruppen in bezug auf Spaltung (I), Translation (II) und Schiebung (III).

I. Spaltung. Die 7 mit A bezeichneten Symmetriegruppen 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11 besitzen bekannte Vertreter mit der geforderten Zahl und Anordnung von Spaltflächen, z. B. 1. Flußspat (111), Zinkblende

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. hierzu die Tabelle für Translationen (S. 104) und diejenige für Schiebungen (S. 130).

(110), Sylvin (100), 3. Beryll (0001) <sup>1</sup>), Rotzinkerz (0001, 10 $\overline{1}$ 0), Bariumantimonyltartrat—Kaliumnitrat (0001), 5. Kalkspat (10 $\overline{1}$ 1), Pyrargyrit (10 $\overline{1}$ 1), Zinnober (10 $\overline{1}$ 0), 7. Rutil (110, 100), Pentaerythrit (001, 110, 100), Guanidinkarbonat (001), Harnstoff (110, 001), 9. Baryt (001, 110), Saccharin (010, 001), Kieselzinkerz (110, 101), 10. KClO<sub>3</sub> (001, 110), Skolezit (110) <sup>2</sup>), Kaliumtartrat-Hemihydrat (100, 001), 11. Amblygonit (001, 100, 0 $\overline{2}$ 1), Strontiumbitartrat-Tetrahydrat (100).

Die bisher bekannt gewordenen Kristalle der vier mit B bezeichneten Symmetriegruppen 2, 4, 6, 8 widersprechen hinsichtlich ihrer Spaltbarkeit der geforderten Symmetrie zwar nicht, würden aber infolge einer zu speziellen Lage ihrer Spaltflächen oder infolge einer zu geringen Zahl von Spaltflächen - Arten auch den höheren Symmetrieklassen 1, 3, 5, 7 gehorchen, z. B. 2. Kobaltglanz (100), Speiskobalt (111),  $\beta$ -Methylbenzhydroxamsäure (pentagonal-hemiedrisch) (111), dann 4. Apatit (0001, 10 $\overline{1}$ 0), Nephelin (10 $\overline{1}$ 0), LiRbSO<sub>4</sub> (1. hemim. Tetart.; 0001), ferner 6. Dolomit (10 $\overline{1}$ 1), Dioptas (10 $\overline{1}$ 1). Phenakit (11 $\overline{2}$ 0, 10 $\overline{1}$ 1) und schließlich 8. Scheelit (111), Wulfenit (111).

II. Translation. Hier gilt ähnliches wie bei der Spaltung. Die mit A bezeichneten Gruppen sind sämtlich außer Gruppe  $7^8$ ) mit Vertretern ausgestattet, welche Translationsebenen T und Translationsrichtungen t in der geforderten Zahl und Anordnung zeigen, z. B. 1. Steinsalz (T = (110), t = [110]), Salmiak (T = (110), t = [001]), 3. Eis (T = (0001)), 5. Eisenspat (T = (0001), t = [0001: 1011]), 9. Antimonit (T = (010), t = [001]), 10. Gips (T = (010), t = [001]), 11. Cyanit (T = (100), t = [001]). Vertreter der Gruppen 2, 4, 8 sind unter den als translationsfähig erwiesenen Kristallen nicht vorhanden, während in Gruppe 6 der Dolomit die gleichen Translationselemente hat wie in Gruppe 5 der Eisenspat.

III. Schiebung. Wiederum ähnliches gilt hier.

Schiebungen sind festgestellt an Kristallen der mit A bezeichneten Gruppen außer Gruppe 3,4) z. B. 1. Eisen (K<sub>1</sub> = (112), K<sub>2</sub> = (11 $\overline{2}$ )), 5. Kalkspat (K<sub>1</sub> = (01 $\overline{1}$ 2), K<sub>2</sub> = (0 $\overline{1}$ 11)), 7. Rutil (K<sub>1</sub> = (011), K<sub>2</sub> = (0 $\overline{3}$ 1)), 9. NH<sub>4</sub>NiCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (K<sub>1</sub> = (111),  $\eta_2$  = [112]), Mg(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·

¹) Solches Auftreten einer einzigen Spaltfläche genügt der hier geforderten Symmetrie, würde aber auch mancher anderen Symmetrie gehorchen; dies hängt damit zusammen, daß wir die in einer Spaltfläche liegenden Richtungen, wenn andere Spaltflächen fehlen, mit nur auf Spaltbarkeit eingestellten Augen nicht unterscheiden können.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Spaltbarkeit ist an sich auch mit rhombischer Symmetrie vereinbar. Die ebenfalls für monoklin hemiedrisch geltende Norpinsäure spaltet nach (010), (001), (011) und unvollkommen nach (100) (vgl. Groth, Chem. Kristall., Bd. III, 1910, S. 754).

 <sup>3)</sup> Translationen tetragonaler Kristalle sind bisher nicht beschrieben worden.
 4) Schiebungen hexagonaler Kristalle (im Gegensatz zu trigonalen) sind bisher nicht festgestellt worden.

 $4H_2O$  (hemiedrisch;  $K_1=(110)$ ,  $K_2=(1\overline{1}0)$ ), 10. Titanit ( $\eta_1=[110]$ ,  $K_2=(\overline{1}31)$ ), 11.  $K_2Cd(SO_4)_2\cdot 2H_2O$  ( $K_1=(010)$ ,  $\eta_2=[010]$ ). Unter den mit B bezeichneten Gruppen 2, 4, 6, 8 ist nur Gruppe 6 durch eine Kristallart ausgezeichnet, die ziemlich wahrscheinlich Schiebungen eingeht, Dolomit. Für ihn würde gelten  $K_1=(02\overline{2}1)$ ,  $K_2=(0\overline{1}11)$ ; diese Lage der beiden Kreisschnittsebenen stimmt aber mit den Forderungen der Gruppe 5 ebenso überein wie mit denjenigen der dem Dolomit zugehörenden Gruppe 6.

Es folgt also, daß von den 11 für die Vorgänge der Spaltung, Translation und Schiebung zunächst denkbaren Symmetriegruppen bisher nur die 7 Gruppen 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11 realisiert gefunden wurden. Bekanntlich sind für die elastischen Eigenschaften die gleichen 11 Gruppen zunächst denkbar, von denen jedoch nach G. Green und B. Minnigerode Gruppe 2 mit 1 und Gruppe 4 mit 3 verschmelzen muß. Nun denkt sich C. Viola 1) die Spaltung durch eine gerade ausreichende Schubkraft erzeugt, die in irgendeiner zur Spaltfläche parallelen Richtung wirkt; die Schubkraft wird gemessen durch den Druck, den sie auf eine zu ihr senkrechte Ebene ausübt, und zerlegt in zwei zueinander senkrechte und in der Spaltfläche liegende Komponenten T. Ist \u03c4 eine in der Spaltfläche erzeugte elastische Deformation, so heißt  $\frac{\tau}{T}$  Schubkoeffizient. Dieser ist eine bestimmte Funktion  $\varphi$  der — nach G. Green im allgemeinen 21 — Elastizitätskonstanten  $c_{11}$  bis  $c_{66}$  und der Richtungskosinus  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  der Spaltflächennormale und  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  der zwei Druckkomponenten T, also

$$\frac{\tau}{T} = \varphi (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, c_{11} \dots c_{66}).$$

Diese Gleichungen betrachtet Viola als nicht nur für sehr kleine elastische Deformationen  $\tau$ , sondern als für alle Deformationen gültig, die bis zum Eintritt der Spaltung entstehen, nur sollen im letzteren Fall die Konstanten  $c_{11} \ldots c_{66}$  andere Werte erhalten.

Unter dieser Voraussetzung gelangt man in der Tat hinsichtlich der Zahl und Anordnung gleicher Spaltungswiderstände zu eben denselben 9 Symmetriegruppen <sup>2</sup>), die seiner Zeit B. Minnigerode für die Zahl und Anordnung gleicher Dehnungswiderstände ableitete, d. h. es verschmilzt Gruppe 2 mit 1 und Gruppe 4 mit 3. Von diesen

<sup>1)</sup> C. VIOLA, N. Jahrb., Bd. I, 1902, S. 9.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Auch können dann Kristalle mit sechszähliger Achse, die in elastischer Hinsicht ja Achse der Isotropie ist, nur || (0001) oder nach einem Zylinder oder nach Kegeln spalten, deren Achse mit jener Hauptachse ident ist.

9 Symmetriegruppen der Spaltung sind Nr. 6 und 8 noch nicht verwirklicht gefunden.<sup>1</sup>)

Violas Annahme ist einer experimentellen Prüfung fähig; z. B. müßte die für eine bestimmte Spaltung nötige Größe der Schubkraft von deren Richtung innerhalb der Spaltfläche abhängen. Sollte sich jene Annahme für Spaltung experimentell bestätigen, so könnte man sie doch nicht ohne weiteres auf Translationen und Schiebungen ausdehnen, da hier wohl auch innere Reibungen ins Spiel treten.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für die elastischen Widerstände sind dagegen die Gruppen 7 und 8 noch nicht experimentell behandelt, wohl aber die Gruppe 6 (Dolomit).

### Über die Bestimmung des Winkels der optischen Achsen eines inaktiven, durchsichtigen Kristalls mit Hilfe des Polarisationsmikroskops für konvergentes Licht.

Von

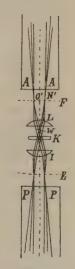
Paul Kaemmerer, Dresden.

Mit 5 Figuren.

## 1. Abbildung von ebenen Wellen als Punkte der Brennebene des Mikroskopobjektivs.

Aus einer planparallelen Kristallplatte, K (Fig. 1), die sich in einem Polarisationsmikroskop für konvergentes Licht normal zur Instrumentachse befindet, treten ebene Lichtwellen W von verschiedener Fortpflanzungsrichtung aus. Diese fallen auf das Objektivlinsensystem L des Mikroskops, und nach der hier erfolgten Brechung bildet jede vorher ebene Welle ein konvergentes Strahlenbündel, das sich in der hinteren Brennebene F des Objektivs zu einem Punkt N', der Spur der Welle, vereinigt.

Denkt man sich alle den Kristall durchschreitenden Wellen von einem Punkte O ausgehend und die Normalenrichtungen als Pole auf einer um O beschriebenen Kugel dargestellt, so ist die Anordnung der Wellenspuren in der Brennebene eine orthogonale Projektion dieser sphärischen Polfigur auf die Brennebene des Objektivs. Dabei muß die Kugel um O den Radius  $\alpha_2$ f haben, wenn f die vordere Brennweite des Objektivs bedeutet und allen Wellen im Kristall der mittlere Hauptbrechungsindex  $\alpha_2$  zugeschrieben, die Doppelbrechung also durch



Strahlengang
i. Polarisationsmikroskop.

einfache Brechung ersetzt wird. Das ergibt die Abbe'sche Theorie

der optischen Instrumente 1).

Die Entfernung O'N' eines Bildpunktes N' der Brennebene von ihrem Mittelpunkt O' hängt dann mit dem Winkel V der entsprechenden Wellennormale ON im Kristall gegen das Einfallslot, die Instrumentachse, durch die Beziehung zusammen:

$$\sin V = \frac{O' \, N'}{\alpha_2 \cdot f} \cdot$$

Kennt man also die Konstanten f und  $\alpha_2$ , so ist es hiernach leicht, zu irgendeinem Punkte N' in der Brennebene, dessen Entfernung O'N' von O' man mikrometrisch messen kann, die entsprechende Richtung ON der Welle im Kristall zu bestimmen und sie etwa in stereographischer Projektion darzustellen.

Es ist wegen späterer Überlegungen genau zu beachten, daß, wenn man die Anordnung der Wellenspuren in der Brennebene als orthogonale Projektion einer sphärischen Polfigur deutet, man nichts über den wirklichen Vorgang bei der Brechung der Wellen durch die Kristallgrenze und Objektivlinsen aussagt.

Der wirkliche Vorgang besteht in der Umwandlung einer ebenen Welle, die zunächst nur durch ihre Richtung gegen die Instrumentachse charakterisiert ist, in ein konvergentes Strahlenbündel, das in einem Punkt vereinigt wird. Dieser Punkt ist das Bild der Welle.

Durch die Regel der orthogonalen Projektion ist nur die geometrische Lagebeziehung zwischen der Richtung der Welle im Kristall und ihrem Bildpunkt in der Brennebene festgelegt.

#### 2. Polarisationszustand eines Punktes der Brennebene.

Eine sichtbare Gruppierung der Wellenspuren in der Brennebene erhält man erst, wenn man sie — im einfachsten Fall — durch einen Analysator hindurch betrachtet. Man erblickt dann die Interferenzerscheinung. Für sie sind maßgebend Gangunterschiede und Polarisationszustände der Wellen, die in der Brennebene abgebildet sind. Hier sollen uns nur die für die weitere Betrachtung wichtigen Polarisationszustände beschäftigen.

Nehmen wir einmal an, daß aus dem Kristall eine ebene Welle W austritt, die linear im Azimut  $\delta$  polarisiert ist, so heißt das, die durch Wellennormale ON und Polarisationsrichtung OP bestimmte Polarisationsebene der Welle bildet mit der durch Wellennormale und Einfallslot gehenden Einfallsebene den Winkel  $\delta$ . Die Einfallsebene enthält im vorliegenden Falle als Einfallslot die Achse des Mikroskops.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. Th. Liebisch, Grdr. d. phys. Krist., S. 392f., 1896.

Die Welle wird nun infolge der Brechung durch das Objektiv zu einem konvergenten Strahlenbündel. Die Strahlen, die dieses bilden, haben alle verschiedene Einfallsebenen und verschiedene Polarisationsebenen.

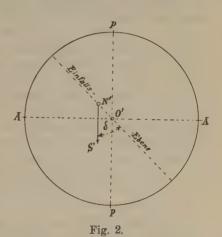
Unter der berechtigten Annahme, daß die Linsen des Objektivs nur geringe Ablenkungen der Polarisationsebenen aus den jeweiligen Lagen gegen die Einfallsebene bewirken, hat man für die Betrachtung der Polarisationszustände in den Punkten der Brennebene die Anschauung ausgebildet, daß vom Objektiv aus jede Welle durch einen achsenparallelen Strahl repräsentiert wird, dessen Abstand von der Achse gleich dem Abstand der Wellenspur vom Mittelpunkt der Brennebene ist, daß dabei als Einfallsebene die Ebene durch Strahl und Achse zu gelten hat und daß gegen diese Einfallsebene keine Drehung der Polarisationsebene stattgefunden hat.

Verbindet man die Wellenspur N' mit der Achsenspur O', so ist O'N' die Spur der Einfallsebene, und es muß die dem Punkt N' zu-

zuschreibende Polarisationsrichtung N'S' eine Gerade sein, die mit O'N' den Winkel  $\delta$  bildet (vgl.

Fig. 2).

Um es noch einmal mit anderen Worten zu sagen, so ist der bei der ganzen Betrachtung fingierte Vorgang folgender: Die von einem Punkt O im Innern des Kristalls ausgehend gedachten Wellennormalen werden an einer Kugel vom Radius α2f umgebrochen und in gleiche Richtung, parallel der Instrumentachse, gedreht. bleiben dabei in ihren Einfallsebenen und ihre Polarisationsebenen drehen sich mit ihnen in starrer Verbindung. Man bringt



Zur Definition des Polarisationsazimuts δ für einen Punkt N' der Brennebene.

so alle Wellen in eine Richtung, in der man ihnen gleichzeitig entgegensehen kann, was bei der ursprünglich radialen Anordnung immer nur für eine Welle möglich war.

Daß man trotz dieses sehr rohen Annäherungsverfahrens zu qualitativ richtigen Resultaten bei der Ableitung der Interferenzerscheinungen gelangt, ist bekannt und beweist seine Zulässigkeit.

Es sei nur noch erwähnt, daß einige Autoren 1) eine angenäherte Theorie der Interferenzerscheinungen im konvergenten polarisierten

<sup>1)</sup> Vgl. W. Voigt, Komp. d. theor. Phys., Bd. II, S. 659.

Licht dadurch gewinnen, daß sie den Kristall in Form einer vom Zentrum her beleuchteten Hohlkugel denken.

#### 3. Wirkung des Analysators.

Als Analysator sei ein GLAN'sches Prisma angenommen. Dies hat zur Längsachse senkrechte Endflächen und ebensolche Lage der optischen Achse. Es ergibt ein normales Gesichtsfeld. Nach F. Lippich 1) ist das ein solches, bei dem alle Punkte die gleiche Polarisationsrichtung haben. Streng genommen kann dies nur bei parallelem Licht erreicht werden 2).

Die Wirkung eines solchen Analysators kann man dann für die vorliegende Betrachtung dahin präzisieren, daß alle die Punkte der Objektiv-Brennebene durch ihn verdunkelt werden, deren Polarisationsrichtung senkrecht zu seiner eigenen liegt resp. parallel zu der des von gleicher Art gedachten Polarisators, wenn dieser mit jenem gekreuzt ist. Denn bei der von uns angenommenen Betrachtungsweise verläuft ja jede Welle parallel zur Instrumentachse.

Es ist noch von besonderer Wichtigkeit, festzustellen, daß die Schwingung, die durch den Analysator vernichtet wird, wirklich nur in dem Punkte der Brennebene statthat, der dunkel erscheint, bzw. in dem kleinen Gebiet, das wir als Punkt bezeichnen und das als Wellenebene für den dort die Brennebene senkrecht durchschreitenden achsenparallelen Strahl fungiert, daß daher als Polarisationsebene die Ebene zu gelten hat, die durch den Punkt und seine Polarisationsrichtung senkrecht zur Brennebene geht.

### 4. Zusammenstellung der vereinfachenden Annahmen.

Es wird für das Folgende nützlich sein, alle Vereinfachungen, die zur Durchführung der bisherigen Betrachtung gemacht worden sind, nochmals zusammenzustellen.

- a) Die Doppelbrechung der Kristallplatte wird durch einfache Brechung gemäß dem mittleren Hauptbrechungsindex  $\alpha_2$  ersetzt.
- b) Die Drehung der Polarisationsebenen an der Plattengrenze und an den Oberflächen der Objektivlinsen wird vernachlässigt.
- c) Die konvergenten Strahlenbündel, die jede ebene Welle im Kristall nach den Regeln der orthogonalen Projektion einer sphärischen

<sup>1)</sup> F. Lippich, Über polaristrobometrische Methoden. Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. 85, (2), 1882, S. 274.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) a. a. O., S. 302.

Polfigur als einen Punkt der Brennebene abbilden, werden ersetzt durch ebene Wellen, die die Brennebene in den betreffenden Punkten normal durchschreiten. Ihre Einfallsebenen sind dieselben wie im Kristall, ebenso ihre Polarisationsazimute.

- d) Von jedem Punkt der Brennebene geht eine ebene Welle parallel zur Achse durch den Analysator, der normales Gesichtsfeld besitzen möge.
- e) Für den Durchgang des Lichtes durch Polarisator und Kondensor, sowie sonstige brechende Flächen sollen den Annahmen a-d entsprechende Vereinfachungen gelten.

#### 5. Die Skiodromen.

Im Anschluß an die in den bisherigen Abschnitten gegebene Darstellung der Abbildung ebener Wellen als Punkte der Objektivbrennebene und der Polarisationszustände in diesen Punkten sei noch etwas näher auf die von F. Becke 1) veröffentlichten Abhandlungen über den gleichen Gegenstand eingegangen.

Becke betrachtet zunächst die A. Beer'schen Geschwindig-keitsellipsen<sup>2</sup>). Es sind das auf einer Kugel gedachte Kurven, deren Punkte, mit dem Kugelmittelpunkt verbunden, die Wellenrichtungen mit gleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Kristall ergeben. Entsprechend der Doppelbrechung treten zwei Systeme einander rechtwinklig schneidender Linien auf. Die Tangente und Normale in einem Kurvenpunkte stellen zugleich die Polarisationsrichtungen für die beiden nach dem betreffenden Kugelradius fortschreitenden Wellen im Kristall dar.

Becke projiziert nun diese Geschwindigkeitsellipsen von der Kugel, die mit der Kristallplatte in fester Verbindung gedacht wird, orthogonal auf die Brennebene des Objektivs. Er erhält so die Projektionen der Geschwindigkeitskurven, die er als Skiodromen bezeichnet. Er schreibt nun auch jetzt noch der Tangente und Normale in einem Kurvenpunkte die Bedeutung der Polarisationsrichtungen für den betreffenden Punkt der Brennebene zu und benutzt diese Anschauung zur Ableitung des Verlaufs der Hauptisogyre<sup>3</sup>).

Indessen hat sich hier ein Irrtum eingeschlichen. Die Pole der Wellennormalen im Kristall werden wohl, nach Abschnitt 1, orthogonal von der Kugel mit dem Radius  $\alpha_2$ f in die Brennebene des Objektivs

<sup>1)</sup> F. Becke, Optische Untersuchungsmethoden. Denkschr. Wien. Akad., math.naturw. Kl., Bd. 75, 1904, S. 10. — Die Skiodromen. Min. petr. Mitt., Bd. 24, 1905, S. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. Beer, Einl. i. d. höh. Optik, 2. Aufl., 1882, S. 309 ff., 373 ff.

<sup>3)</sup> F. BECKE, a. a. O., S. 10.

projiziert, keineswegs aber darf man annehmen, daß die Polarisationsrichtungen der Wellen ohne weiteres denselben Projektionsregeln folgen. Die Änderungen im Polarisationszustand erfolgen, strenggenommen, auf Grund der Grenzbedingungen an den einzelnen brechenden Flächen, nicht aber nach dem Abbe'schen Sinussatz. Annähernd ergeben sie sich auf Grund der Annahmen in Abschnitt 4.

Die Skiodromen schneiden sich im allgemeinen nicht rechtwinklig. Das beruht darauf, daß die orthogonale Projektion nicht winkeltreu ist. Die Schiefwinkligkeit der Schnitte als Erläuterung für die elliptische Polarisation am Rande des Gesichtsfeldes zu benutzen 1), ist nicht statthaft.

Bei der oben durchgeführten Betrachtungsweise würde sich zwar der Verlauf der Skiodromen genau so ergeben, wie bei Becke; die Polarisationsrichtungen aber würden für jeden Punkt zwei rechtwinklig gekreuzte Gerade sein, die mit den Tangenten der Skiodromen im allgemeinen nichts mehr zu tun haben.

Zu bemerken wäre indessen, daß auf die allgemeinen Schlüsse, die Becke aus dem Verlauf der Skiodromen über die Interferenzbilder gezogen hat, der erwähnte Irrtum keinen wesentlichen Einfluß hat.

Wie sich später zeigen wird, fußt übrigens Becke in anderen Fällen durchaus auf den Annahmen, die in Abschnitt 4 zusammengestellt wurden.

### 6. Bestimmung des Winkels der optischen Achsen, wenn beide Achsen im Gesichtsfeld erscheinen.

Die Bestimmung des Winkels der optischen Achsen eines zweiachsigen Kristalls bietet nach Abschnitt 1 keine prinzipielle Schwierigkeit, wenn die Spuren beider Achsen im Gesichtsfeld beobachtet werden können. F. Becke<sup>2</sup>) hat die Methode hierfür ausgearbeitet. Er benutzt ein Okularmikrometer zur Ausmessung des Interferenzbildes und zur graphischen Fixierung von Punkten der Brennebene eine Camera lucida.

Aus der Lage der Achsenspuren im Interferenzbild wird die Richtung der beiden Achsen im Kristall und damit ihr Winkel auf Grund der Abbe'schen Abbildungsformel erschlossen.

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> F. Becke, Min. petr. Mitt., Bd. 14, 1895, S. 375, 415, 563.

# 7. Bestimmung des Winkels der optischen Achsen, wenn nur eine Achse annähernd senkrecht zur Plattengrenze im Gesichtsfeld erscheint.

### A. Methode von F. Becke (1905).

F. Becke 1) hat seine Methode zur Ermittlung des Winkels der optischen Achsen erweitert für den Fall, daß die Kristallplatte annähernd senkrecht zu einer optischen Achse geschnitten ist, also nur die Spur einer optischen Achse sich im Interferenzbild zeigt. Hier reicht die Abbesche Sinusformel nicht mehr aus. Es werden zu Hilfe genommen die Hauptisogyre in der Normal- und in der Diagonalstellung der Kristallplatte und der von A. Fresnel aufgestellte Satz: Legt man durch eine Richtung ON im Kristall die beiden Ebenen, die die optischen Achsen OA<sub>1</sub> und OA<sub>2</sub> enthalten, so sind die zugehörigen aufeinander senkrechten Winkelhalbierungsebenen die Polarisationsebenen der beiden in der Richtung ON im Kristall möglichen Wellen.

Kennt man die Ebene E der optischen Achsen, in ihr die Lage der einen optischen Achse  $OA_1$ , sowie die Polarisationsebene P für eine Richtung ON im Kristall, so kann man die Ebene  $NOA_1$  konstruieren, deren Winkel gegen P bestimmen, und im gleichen Winkel gegen P die Ebene  $NOA_2$  finden, die die andere optische Achse  $OA_2$  enthält. Diese selbst ist der Schnitt von  $NOA_2$  mit E.

Aus der Interferenzerscheinung kann man nun entnehmen den Verlauf der Ebene E der optischen Achsen und den Ort der einen Achse  $OA_1$ .<sup>2</sup>) Läßt sich auch noch die Polarisationsebene für irgendeine Wellenrichtung ON im Kristall ermitteln, so muß dann nach dem Gesagten die zweite Achse  $OA_2$  und damit ihr Winkel gegen  $OA_1$  graphisch bestimmbar sein.

Hier kann nun in der Tat der Umstand benutzt werden, daß man die Polarisationsebenen der Wellen, deren Spuren die hyperbelförmige Hauptisogyre in der Diagonalstellung der Platte hervorbringen, annähernd kennt. Da diese Hauptisogyre dunkel erscheint, wird sie nach S. 144 von Wellenspuren gebildet, für die die Polarisationsebene senkrecht zur Polarisationsebene des Analysators liegt. Die Polarisationsrichtung in einem Punkt der Hauptisogyre ist also parallel zur Polarisationsebene des Polarisators.

<sup>1)</sup> F. Becke, Messung des Winkels der optischen Achsen aus der Hyperbelkrümmung. Min. petr. Mitt., Bd. 24, 1905, S. 35.

<sup>2)</sup> F. BECKE, a. a. O.

Demgemäß überträgt Becke¹) die Polarisationsrichtung eines Punktes N' der Hauptisogyre auf die entsprechende Normalenrichtung ON im Kristall, so: Nach Überführung des Punktes N' aus der Interferenzfigur in den entsprechenden Punkt N der stereographischen Projektion der Kugel mit dem Radius  $\alpha_2$  f (vgl. S. 141 f.) wird durch N eine Gerade senkrecht zur Polarisationsebene AA des Analysators gezogen. Dann wird der Großkreis konstruiert, der diese Gerade in N tangiert. Er stellt die Polarisationsebene  $\mathfrak P$  der Welle mit der Normale ON dar (Fig. 3.) Wo er die Wellenebene W von NO schneidet, ist die Polarisationsrichtung OM der Welle.

Auf diese Weise bildet in der Tat die Polarisationsebene \$\pa\$ des Punktes N in der Kugelprojektion mit der Einfallsebene (O)N denselben Winkel δ, den die Polarisationsrichtung des Punkes N' in der Interferenzfigur mit der dortigen Einfallsebene O'N' einschließt. Auf Grund der Annahmen des Abschnittes 4 ist also diese von Becke gegebene Konstruktion durchaus einwandfrei.

Der Ungenauigkeiten, die der Methode anhaften, ist sich Becke wohl bewußt.<sup>2</sup>) Er empfiehlt zur Verbesserung der Genauigkeit, die Messungen öfters systematisch zu wiederholen, den Isogyrenpunkt so zu wählen, daß er in die Nähe derjenigen Radien kommt, die den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren parallel sind, ferner außer Normal- und Diagonalstellung auch noch weitere Zwischenstellungen der Hyperbel zu fixieren. Dann ist aus den verschiedenen Werten des Achsenwinkels der Mittelwert zu bilden. Mit einzelnen Messungen kann man sich nicht begnügen, da die Werte z. T. weit vom wahren Werte abweichen. Im ganzen erweisen aber die Beobachtungen die Brauchbarkeit der Methode.<sup>3</sup>)

### B. Methode von F. E. Wright (1908).

Die gleiche Aufgabe wie von Becke ist von F. E. Wright<sup>4</sup>) behandelt worden bei Gelegenheit der Schilderung eines Doppel-Schrauben-Mikrometer-Okulars für dieselben Zwecke, für die Becke das einfache Okularmikrometer benutzt hat.

Die von Wright angegebene Methode stimmt bis auf einen Punkt mit der von Becke überein. Er konstruiert nämlich die Polarisations-

<sup>1)</sup> F. Becke, a. E. O., S. 35 ff.

<sup>2)</sup> F. BECKE, a. a. O., S. 40.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 44.

<sup>4)</sup> F. E. Wright, Das Doppel-Schrauben-Mikrometer-Okular und seine Anwendung zur Messung des Winkels der optischen Achsen. Min. petr. Mitt., Bd. 27, 1908, S. 293.

richtung für eine Welle im Kristall, die einem Punkt N' der dunklen Hyperbel entspricht, so, daß er den zugehörigen Punkt N in der Kugelprojektion bestimmt, den Großkreis sucht, der N als Pol hat, also die Wellenebene W, und diese mit dem Polarisatorhauptschnitt PP zum Schnitt bringt. Er erhält so einen Punkt S (Fig. 4), der die Polarisationsrichtung der Welle repräsentieren soll.

Dieses Verfahren wird damit begründet, daß unter den von uns in Abschnitt 4 festgesetzten Annahmen die Polarisationsrichtung eines Punktes der Interferenzfigur, der durch den Analysator verdunkelt wird, in der "auslöschenden Ebene" PP des Analysators liege. Durch diese Festsetzung soll der Annahme entsprochen werden, daß die Polarisationsrichtung einer Welle beim Durchgang durch sämtliche brechenden Flächen des Mikroskops nicht geändert wird.

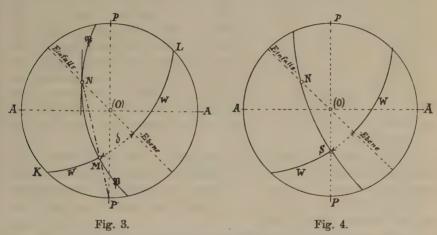


Fig. 3. Konstruktion der Polarisationsrichtung OM für die Wellennormale ON nach F. Becke.

Fig. 4. Konstruktion der Polarisationsrichtung OS für die Wellennormale ON nach F. E. Wright.

In Abschnitt 3, S. 144, ist nun gezeigt und besonders hervorgehoben worden, daß die Schwingung, die der Analysator vernichtet, in dem verdunkelten Punkte selbst stattfindet, und zwar parallel zum Polarisatorhauptschnitt. Sie kann aber im allgemeinen nicht in diesen Hauptschnitt PP selbst verlegt werden. Damit fällt die Notwendigkeit weg, daß die entsprechende Polarisationsrichtung im Kristall wieder in der Ebene PP liegen muß, um nicht gedreht zu sein.

Es kommt auf die Unveränderlichkeit des Polarisationsazimuts gegen die Einfallsebene an, nicht auf das Verbleiben der Polarisationsrichtung in dem Polarisatorhauptschnitt.

Auf Grund der Annahme von Abschnitt 4 muß also gesagt werden,

daß die Methode von Wright theoretisch fehlerhaft ist.

C. Einwand von F. Becke gegen die Methode von F. E. Wright (1909). — Eine allgemeine Eigenschaft der stereographischen Kugelprojektion.

Bereits 1909 hat F. Becke Einwände gegen das Verfahren von Wright erhoben 1). Er geht besonders darauf ein, daß man, wenn man die Becke'sche Konstruktion mit Hilfe der beiden Polarisationsrichtungen, die zu Polarisator- und Analysatorhauptschnitt parallel sind, ausführt, man auch auf zwei zueinander senkrechte Richtungen im Kristall geführt wird. Das entspricht ganz den auch hier vertretenen Annahmen. Das ist dagegen nicht der Fall, wenn man das Wright'sche Verfahren analog mit Hilfe von Analysator- und Polarisatorhauptschnitt durchführt. Während Becke daher jede der beiden Richtungen zur Konstruktion heranziehen kann und dabei denselben Winkel der optischen Achsen erhält, geben die beiden Richtungen bei Wright verschiedene Resultate für den Achsenwinkel.

Von unserem Standpunkt aus können wir nur sagen, daß der von Becke gemachte Einwand zu Recht besteht, worauf ich zuerst durch eine dankenswerte briefliche Mitteilung von Herrn F. Schwietreine aufmerksam gemacht wurde, der sich gleichzeitig mit der Streitfrage Becke-Wright beschäftigte.

In der hier zitierten Abhandlung von Becke hat dieser noch eine Vereinfachung seiner graphischen Methode angegeben, so daß sie auch in dieser Hinsicht der von Wright nichts nachgibt. Er hat nämlich gezeigt, daß in der Fig. 3 die Punkte N und M mit dem unteren Punkte P in einer Geraden liegen, daß man also nur NP zu ziehen braucht, um auf dem Großkreis W den Punkt M, die Polarisationsrichtung zu erhalten. Man hat also nicht nötig, den Großkreis \$\partial \text{aufzusuchen}.

Becke sagt zur Begründung, "daß N der Winkelpunkt für W ist, und M soweit von K längs W abstehen muß, wie P von K im Grundkreis entfernt ist".

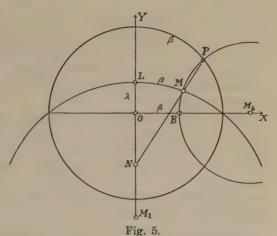
<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> F. Becke, Zur Messung des Achsenwinkels aus der Hyperbelkrümmung. Min. petr. Mitt., Bd. 28, 1909, S. 290.

Da mir dieser Beweis nicht genügend klar erschien, habe ich den Satz, daß NMP eine Gerade bilden, folgendermaßen als allgemeine Eigenschaft der stereographischen Projektion festgestellt.

Vom Pol K aus haben M und P gleiche Breite, liegen also auf einem Breitenkreis. Die Ebene W oder KL ist dann ein

Meridian, dessen Pol Nist. Es muß dann der Satz gelten: Schneiden sich innerhalb des Grundkreises der stereographischen Projektion der Kugel ein Längenkreis (mit dem Pol N) und ein Breitenkreis im Punkte M, so liegen Nund M in einer Geraden mit dem einen Schnittpunkt P von Grundkreis und Breitenkreis.

In Fig. 5 stelle die X-Achse den Nullmeridian, die Y-Achse den



Zum Beweis für die vereinfachte Konstruktion von F. Becke.

Äquator dar. Der Breitenkreis mit dem Mittelpunkt  $M_b$  habe die Breite  $\beta$  und schneide die Achse OX in B. Der Längenkreis mit dem Mittelpunkte  $M_1$  schneide die Achse OY in L, habe die Länge  $\lambda$  und den Pol N.

Hatte die Kugel den Radius r, so sind die Koordinaten von P bezw. N

$$2 \operatorname{r} \sin \beta$$
,  $2 \operatorname{r} \cos \beta$  bzw. 0, —  $2 \operatorname{r} \operatorname{tg} \frac{90^{\circ} - \lambda}{2}$ .

Hieraus ergibt sich die Gleichung der Geraden PN:

$$y = x \cdot \frac{\cos \beta + tg \frac{1}{2}(90^{\circ} - \lambda)}{\sin \beta} - 2r tg \frac{90^{\circ} - \lambda}{2}.$$

Diese, vereinigt mit der Gleichung des Breitenkreises

$$x^2 - \frac{4rx}{\sin\beta} + y^2 = -4r^2$$

liefert außer den bekannten Koordinaten von P die des anderen Schnittpunktes von NP mit dem Kreise

$$x = \frac{2r \sin \beta}{\cos \beta \cos \lambda + 1}, y = \frac{2r \cos \beta \sin \lambda}{\cos \beta \cos \lambda + 1}$$

Dies müssen aber die Koordinaten des Punktes M sein, da sie auch die Gleichung des Längenkreises

$$x^2 + y^2 + 4r y \cot \lambda = 4r^2$$

erfüllen.

Somit liegt M mit P und N in einer Geraden.

## D. Erneute Behandlung des Gegenstandes durch F. E. Wright (1911).

Auf die Einwände von Becke hin hat F. E. Wright die ganze Angelegenheit von neuem erörtert<sup>1</sup>). Es werde auch hierauf etwas näher eingegangen.

WRIGHT fragt zunächst nach dem Polarisationszustand von ebenen Wellen, die aus dem Kristall austreten. Auf Grund der Grenzbedingungen findet er die allgemeinen von J. MAC CULLAGH<sup>2</sup>) und A. POTIER<sup>3</sup>) gegebenen Gesetze wieder, wobei der von letzterem abgeleitete Satz, der von mir durch eine geometrische Konstruktion erläutert worden ist<sup>4</sup>), in eine neue Form gebracht wird, die so lautet:

Ist  $W_1$  eine ins Innere der planparallelen Kristallplatte gebrochene Welle,  $W_2$  die gleichzeitig entstehende, und erzeugt  $W_1$  beim Austritt aus dem Kristall eine Welle W mit dem Polarisationsazimut  $\delta$ , hat ferner die auf den Kristall fallende un ir ad ial polarisierte Welle W', die nur  $W_2$  hervorbringt, das Polarisationsazimut  $\varepsilon$ , so sind  $\varepsilon$  und  $\delta$  um  $90^{\circ}$  voneinander verschieden.

Daß dieser Satz, wie gesagt, nicht an sich neu, sondern nur eine neue Form des Gesetzes von Potier ist, hat inzwischen auch F. Schwietring<sup>5</sup>) gezeigt, der einen einfachen Beweis für den Wright'schen Satz lieferte. Im Anschluß daran habe ich dann noch eine geometrische Fassung des Gesetzes gegeben<sup>6</sup>).

<sup>1)</sup> F. E. WRIGHT, The Transmission of Light through Inactive Crystal Plates. Amer. Journ. of Science (4), Bd. 31, 1911, S. 157. — Über den Durchgang des Lichtes durch inaktive durchsichtige Kristallplatten. Min. petr. Mitt., Bd. 30, 1911, S. 171.

<sup>2)</sup> J. MACCULLAGH, Coll. Works, S. 126f., Note +.

<sup>3)</sup> A. POTIER, Sur le principe du retour des rayons et la réflexion cristalline. Journ. de Phys. (2), Bd. 10, 1891, S. 349.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> P. Kaemmerer, Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inaktiven durchsichtigen Kristallplatten, Inaug.-Dissert., Göttingen 1904, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. XX, 1905, S. 244.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) F. Schwietring, Ein einfacher Beweis eines allgemeinen Gesetzes von F. E. Wright etc. Centralbl. f. Min. etc., Jahrg. 1912, S. 339.

<sup>6)</sup> P. Karmmerer, Bemerkung zu einem allgemeinen Gesetz von F. E. Wright etc. Centralbl. f. Min. etc., Jahrg. 1912, S. 521.

Aus dem Satz von Potier ist nun zu entnehmen, daß im allgemeinen in jeder Richtung zwei Wellen den Kristall verlassen, die in Azimuten  $\delta$  polarisiert sind, die rechtwinklig zu den entsprechenden Azimuten  $\varepsilon$  von auf die erste Grenze fallenden Wellen stehen. Da die  $\varepsilon$  sich im Allgemeinen um mehr oder weniger als 90° voneinander unterscheiden, wird dies auch bei den  $\delta$  der Fall sein.

Nun wird ja für die gewöhnliche Betrachtung die Doppelbrechung im Kristall vernachlässigt, ebenso wie die Änderung im Polarisationsazimut der Wellen beim Austritt aus dem Kristall. Hiernach verlassen in jeder Richtung zwei senkrecht zueinander polarisierte Wellen die Platte und bilden eine einzige Welle, deren Polarisationszustand sich nach dem Gangunterschied richtet, den sie besitzen. In bestimmten Richtungen wird allerdings nur je eine geradlinig polarisierte Welle aus dem Kristall austreten, nämlich, wenn uniradiale Brechung stattgefunden hat.

Ob solche wirklich genau irgendwo eintritt, ist wegen des komplizierten Strahlenganges durch Polarisator und Kondensorlinsen (Pund J in Fig. 1) nicht zu übersehen, da der Polarisationszustand der auf den Kristall fallenden Wellen nicht scharf bestimmbar ist. Jedenfalls wird absolute Dunkelheit, wenn überhaupt, nur in einzelnen Punkten des Interferenzbildes herrschen, die Hauptisogyre wird vor allem durch Kontrast gegen die hellere Umgebung hervortreten 1). Wright hebt auch noch die aufhellende Wirkung innerer Reflexion in dünnen Platten hervor 2).

Die drehenden Wirkungen, die durch die Brechung an den einzelnen Grenzflächen auf die Polarisatonsazimute von planpolarisierten Wellen ausgeübt werden, hat Wright zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, deren Resultate er angibt³). Hierauf soll jetzt nicht weiter eingegangen werden. Jedenfalls sind alle solche Wirkungen für die Behandlung der Achsenwinkelbestimmung von ihm unberücksichtigt geblieben⁴.) Hierfür wird vielmehr als Grundlage die genommen, daß ein Punkt der Hauptisogyre dann dunkel erscheint, wenn seine Polarisationsrichtung in der "auslöschenden Ebene" des Analysators, m. a. W. im Hauptschnitt des Polarisators liegt⁵). Es wurde schon S. 150 darauf hingewiesen, daß diese Annahme nach dem früher Entwickelten fehlerhaft ist. Die Polarisationsebene muß in den verdunkelten Punkt der Brennebene selbst verlegt

<sup>1)</sup> Vgl F. E. WRIGHT, Min. petr. Mitt., Bd. 30, 1911, S. 222.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) a. a. O., S. 209.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 202 ff.

<sup>4)</sup> a. a. O., S. 219.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) a. a. O., S. 218 f.

werden. Sie kann nicht für alle solche Punkte ein und dieselbe sein. Hier im Interferenzbild sind nicht alle parallelen Ebenen wie im Kristall einander gleichwertig. Die zum Analysatorhauptschnitt senkrechten können also nicht alle durch den einzigen Polarisatorhauptschnitt ersetzt werden. Nach brieflicher Mitteilung verwirft auch F. Schwietreing vom theoretischen Standpunkt aus das Verfahren von Wright.

Auf Becke's Einwand gegen die Wright'sche Methode ist von diesem auch entgegnet worden¹). Wright sagt, daß die beiden im Kristall zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen, die für eine bestimmte Wellennormalenrichtung gelten, in der Projektion auf die Brennebene beobachtet werden, und daß deshalb ihr Winkel nicht, wie im Kristall, 90 betragen könne.

Diese Bemerkung trifft aber in keiner Weise zu. Erstens kann sie keine Stütze für Wright selbst sein, da er die Polarisationsverhältnisse im Interferenzbild doch gar nicht nach den Regeln der Projektion bestimmt, sondern auf Grund der Annahme, daß die Polarisationsrichtung eines dunklen Punktes im Hauptschnitt des Polarisators liegen müsse. Zweitens ist der Inhalt des Wrightschen Satzes überhaupt unrichtig, da nach S. 146 die Polarisationszustände bei ihren Änderungen nicht den Projektionsregeln der optischen Abbildung unterworfen sind, sondern einzig und allein den Grenzbedingungen an den brechenden Flächen. Drittens muß tatsächlich, bei der Voraussetzung der Unveränderlichkeit des Polarisationsazimuts, der Winkel von 90° ebenso im Interferenzbild noch erhalten sein, wie er es im Kristall war. Das ist bei dem Verfahren von Becke der Fall, so daß dieses als das theoretisch korrekte angesprochen werden muß.

Die beiden einander widerstreitenden Methoden sind übrigens praktisch von etwa gleicher Genauigkeit, in Anbetracht der ziemlichen Weite der Fehlergrenzen, die durch die vielen Vernachlässigungen bewirkt wird<sup>2</sup>).

WRIGHT hat zur Vergleichung der beiden Verfahren Beobachtungen an Muskowit- und Anhydrit-Spaltungsplatten angestellt. Er zeigt, daß die nach beiden Methoden konstruierten Polarisationsrichtungen für die Punkte der Hauptisogyren nahe zuzammenfallen. Nur bleibt in den Figuren³), da nähere Angaben fehlen, unverständlich, warum die WRIGHT'schen Richtungen, die doch mit Hilfe der "auslöschenden Ebene" des Analysators gezeichnet sein sollen, nun

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 221.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) a. a. O., S. 226.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 224, 225, 228.

doch nicht in diesen Ebenen, die auch in den Figuren eingetragen sind, liegen, sondern nur näher als die Becke'schen.

### E. Ergebnis der vergleichenden Betrachtung.

Die Darlegungen unter A bis D führten zu folgenden Ergebnissen:

I. Die von F. Becke angegebene Methode, nach der die Polarisationsrichtung einer Welle im Kristall bestimmt werden kann, deren Spur in der Brennebene des Mikroskopobjektivs auf der dunklen Hauptisogyre erscheint, ist auf Grund der in 4 zusammengestellten Annahmen theoretisch einwandfrei.

II. Dem für den gleichen Zweck von F. E. WRIGHT ausgearbeiteten Verfahren liegt eine theoretisch nicht begründete Annahme über die Orientierung von Polarisationsrichtungen zugrunde, deren zugehörige Schwingungen durch den Analysator des Polarisationsmikroskops verdunkelt werden. Diese Polarisationsrichtungen brauchen nicht im Hauptschnitt des Polarisators zu liegen.

III. Für die praktische Bestimmung des Winkels der optischen Achsen in einem Kristall, der annähernd senkrecht zu einer optischen Achse geschnitten ist, sind beide Methoden ziemlich gleichwertig, da beide ungefähr denselben Grad der Genauigkeit besitzen.

### 8. Möglichkeit größerer Genauigkeit bei der Bestimmung des Polarisationsazimuts einer Welle im Kristall.

Es sei nun noch darauf hingewiesen, daß es möglich wäre, sich bei der Bestimmung des Polarisationsazimuts einer Welle im Kristall, deren Spur im Interferenzbild auf der Hauptisogyre liegt, etwas mehr den wirklichen Vorgängen anzunähern.

Man könnte bis zu einem gewissen Grade die Änderung des Polarisationszustandes beim Austritt der Welle aus dem Kristall und zwar auch für den Fall berücksichtigen, daß die Kristallplatte nicht frei, sondern etwa zwischen Deckgläsern in Kanadabalsam eingebettet ist, was einigen der Wright'schen Versuche entsprechen würde.

Vernachlässigt werden müßte wie bisher die Doppelbrechung im Kristall. Ebenso würde die Einwirkung der Objektivlinsen auf den Polarisationszustand in der früheren Weise anzunehmen sein. Nach dem Abbe'schen Sinussatz und dem Brechungsgesetz der Wellennormalen lassen sich dann zunächst die Lagen der Wellennormalenrichtung in Luft, Glas, Kanadabalsam und Kristall bestimmen, wenn die Brechungsindizes dieser Medien bekannt sind. Hier käme etwa die graphische Methode mit Hilfe der Indexflächen nach J. Mac Cullagh in Betracht.

Von dem Luftraum vor dem Objektiv aus kann man weiter die Polarisationsrichtung der Welle durch Glas und Kanadabalsam bis zur Kristallgrenze hin zurückverfolgen nach dem von J. Mac Cullagh gefundenen Gesetz 1): Bei der Brechung an der Grenze zweier isotroper Körper liegen die Polarisationsrichtungen der einfallenden, reflektierten und gebrochenen Welle in der Polarisationsebene der letzteren.

Hiernach lassen sich die aufeinander folgenden Lagen von Polarisationsazimut und Polarisationsebene konstruieren, wenn die Polarisationsrichtung in Luft aus dem Interferenzbild in der früher ange-

gebenen Weise entnommen wurde.

Zur Festlegung des Polarisationsazimuts der Welle im Kristall bietet der p. 152 angeführte Potier-Wright'sche Satz die Handhabe. Das für die jetzige Betrachtung die Doppelbrechung wegfallen soll, so haben die Wellen  $W_1$  und  $W_2$  im Kristall die gleiche Richtung und sind normal zueinander polarisiert.

Die aus dem Kristall austretende Welle W mit dem Azimut  $\delta$ 

wird aus W<sub>1</sub> entstehend gedacht.

Das uniradiale Azimut  $\epsilon$  der einfallenden Welle W', das nur die Welle  $W_2$  entstehen läßt, liegt nach J. Mac Cullagh in der Polarisationsebene von  $W_2$ ?). Die Richtungen  $\epsilon$  und  $\delta$  sind aber nach Potier-Wright um 90° verschieden.

Man kann also in der Wellenebene W mit dem vorher konstruierten Azimut  $\delta$  senkrecht dazu das Azimut  $\epsilon$  ermitteln, da W und W' gleiche Orientierung haben.  $\epsilon$  und die Normale von  $W_2$  (und  $W_1$ ) bestimmen die Polarisationsebene von  $W_2$ . Senkrecht dazu durch dieselbe Normale geht die Polarisationsebene von  $W_1$ , die gesucht ist.

Schließt sich dieses Verfahren, das sich graphisch durchführen läßt, auch näher an die wirklichen Vorgänge an, wie die Methoden von F. Becke und F. E. Wright, so ist es doch immerhin umständlich und würde in der Praxis die darauf verwendete Mühe wenig lohnen, da es ja immer noch die Doppelbrechung des Kristalls und die feineren

1) J. Mac Cullagh, Coll. Works, S. 88.

<sup>2)</sup> Bei nicht vernachlässigter Doppelbrechung in der von J. Mac Cullagh sog. "Polarebene" von W2. A. a. O., S. 97.

Einzelheiten bei dem Durchgang durch das Objektiv und den Analysator unberücksichtigt läßt.

Es genüge daher hier der Hinweis auf seine Möglichkeit.

#### 9. Zusammenfassung.

I. Von F. Becke (1905 und 1909) und von F. E. Wright (1908 und 1911) sind Methoden angegeben worden, nach denen aus der Beobachtung einer Kristallplatte im Polarisationsmikroskop für konvergentes Licht der Winkel der optischen Achsen im Kristall zu bestimmen ist, auch wenn nur eine optische Achse im Gesichtsfeld erscheint.

Die Durchführbarkeit dieser Methoden hängt in der Hauptsache von der Lösung der folgenden Aufgabe ab: Es soll die Polarisationsrichtung einer Welle im Kristall ermittelt werden, die in der Interferenzerscheinung einen Punkt der Hauptisogyre hervorbringt.

Die Verfolgung des Strahlenganges im Mikroskop zeigt, daß der Polarisationszustand einer aus dem Kristall tretenden ebenen linear polarisierten Welle eine Reihe schwer zu übersehender Änderungen erleidet, bis die Welle in ein konvergentes Strahlenbündel verwandelt ist, dessen Vereinigungspunkt als ein Punkt des Interferenzbildes erscheint.

Prüft man die Methoden von Becke und Wright darauf nach, wie sie die erwähnten Schwierigkeiten durch Näherungsverfahren überwinden, so zeigt sich, daß die Ableitung von Becke im Hinblick auf die üblichen vereinfachenden Annahmen (vgl. Abschnitt 4) völlig korrekt ist (vgl. S. 148, 155), während Wright eine theoretisch nicht begründete Ansicht über die Lage der Polarisationsrichtung eines Punktes der Hauptisogyre im Interferenzbild zugrunde legt (vgl. S. 149, 150, 155).

Die Genauigkeit und Brauchbarkeit ist bei beiden Verfahren ungefähr die gleiche.

II. An neuen Ergebnissen fand sich im übrigen folgendes.

A. Die von F. Becke behandelten, von ihm Skiodromen genannten Kurven (vgl. S. 145), die durch die Richtungen ihrer Tangenten und Normalen die Polarisationsrichtungen in den Punkten der Interferenzerscheinung angeben sollen, besitzen diese Eigenschaft, genau genommen, nicht. Denn die Änderung der Polarisationsrichtungen geschieht auf Grund aller beim Strahlengang in Betracht kommenden Grenzbedingungen an den einzelnen brechenden Flächen des Mikroskops, nicht aber nach dem Sinussatz von Abbe, wie Becke

annimmt. Dieser Satz beherrscht nur die Änderungen in den Richtungen der Wellennormalen bzw. den Strahlengang..

Das hindert nicht, daß die Skiodromen in Annäherung einen Überblick über den Verlauf der Hauptisogyre in den Inter-

ferenzbildern geben können.

B. Es wurde gefunden, daß die vereinfachte Konstruktion nach F. Becke (S. 150) auf einer allgemeinen Eigenschaft der stereographischen Kugelprojektion beruht. Für diese Eigenschaft wurde analytisch-geometrisch der Beweis geliefert. Sie ist in folgenden Satz enthalten: Schneiden sich innerhalb des Grundkreises ein Längenkreis (mit dem Pol N) und ein Breitenkreis im Punkt M, so geht die Gerade NM verlängert durch den einen Schnittpunkt P von Grundkreis und Breitenkreis.

C. Die von J. MacCullagh, sowie von A. Potier gefundenen Gesetze über die Polarisationsrichtungen von gebrochenen Wellen (vgl. Abschnitt 8) würden es ermöglichen, die von F. Becke und F. E. Wright vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Polarisationsazimuts einer Welle im Kristall durch ein genaueres Verfahren zu ersetzen. Da dieses aber immer noch die Doppelbrechung im Kristall und die Einzelheiten des Durchgangs durch Objektiv und Analysator vernachlässigen müßte, also nur teilweise bessere Annäherung gewährt, steht sein Nutzen nicht im rechten Verhältnis zu seiner Umständlichkeit.

### 4. Mineralogie.

# Kristallographisch-chemischer Ab- und Umbau insbesondere von Zeolithen.

Von

F. Rinne, Leipzig.

Mit 9 Figuren.

### 1. Einleitung.

Als kristallographisch-chemischer Abbau sind vom Verfasser Vorgänge bezeichnet, bei denen Stoffe ohne Einsturz des Kristallgebäudes chemische Änderungen erfahren. Beispielsweise gelingt es, aus Brucit  $(Mg(OH)_2)$  das Wasser durch Erhitzen zu entfernen ohne das regelmäßige Gefüge des verbleibenden MgO-Restes aufzuheben.

Zuweilen läßt sich an Stelle herausgenommener Bauteile anderes Material einfügen, wiederum ohne das Kristallgebäude zu gefährden. Derartige Vorgänge seien kristallographisch-chemischer Umbau genannt. Es gehört dahin z.B. die Entfernung von Wasser aus Zeolithen und sein Ersatz durch Alkohol. Auch würden zu den in Rede stehenden Vorgängen der Basenaustausch kristalliner Salze, so von Ca durch (NH<sub>4</sub>) in Zeolithen, zu rechnen sein, falls der Vorgang sich ohne Zusammensturz des Kristallgebäudes vollzieht. Abbau und Umbau erfolgen in dem Falle gleichzeitig. Schließlich lassen sich Stoffe gelegentlich ohne Wegnahme von Material, vielmehr unter Zufuhr, z.B. von Sauerstoff, kristallographisch-chemisch umbauen, wofür die Verwandlung grüner Hornblende in basaltische durch Glühen an der Luft ein Beispiel ist.

Die Erforschung solcher Vorgänge erscheint von Bedeutung für die Auffassung der Tektonik der Kristalle, insbesondere hinsichtlich

160 F. Rinne.

ihrer Zusammensetzung aus regelmäßigen Punktsystemen. Insofern lassen sich die Erscheinungen vergleichen mit dem teilweisen Abbruch eines Fachwerkhauses, aus welchen man die Füllungen zwischen den Balken entfernt ohne daß letztere ihren Zusammenhalt verlieren. Das Gebäude wird dabei lockerer, aber die Hauptbaulinien treten noch heraus. Füllt man die Lücken zwischen den Balken wieder aus, sei es durch ein dem entfernten gleiches Material oder durch einen ihm fremden Stoff, so liegt ein Sinnbild des kristallographisch-chemischen Umbaues vor.

Die in Rede stehenden Vorgänge sind an mancherlei Substanzen zu vollziehen, wenn sie auch an Häufigkeit hinter den Prozessen zurückstehen, bei welchen das Kristallgefüge durch chemische Eingriffe völlig zerstört wird, sei es, daß hierbei der feste Aggregatzustand des Stoffes aufgehoben wird oder daß sich ein Rückstand bildet, der strukturell keine deutlichen Beziehungen mehr zum Ausgangsmaterial aufweist. So ist es z. B. beim Zerlegen des Kalkspats in CaO und  $\mathrm{CO}_2$  durch Erhitzen.

### 2. Kristallographisch-chemischer Abbau durch Wasserentziehung.

#### a) Abbau von Brucit.

Der bereits erwähnte Brucit ist bei der Einfachheit seiner chemischen Verhältnisse ein lehrreiches Beispiel für den zu behandelnden Fall. Wie das unversehrte Mineral als trigonaler Körper optisch-einachsig ist, so erweisen sich nach F. Rinne (1) auch die aus Brucit durch Entwässern hergestellten Magnesiablättchen (Metabrucit) vom selben optischen Typus. Die Doppelbrechung ist schwächer geworden und aus dem Positiven ins Negative umgeschlagen. Kein Zweifel also, daß der allgemeine Kristallcharakter beim Abbau bewahrt geblieben ist.

Der Metabrucit stellt eine Pseudomorphose nach Brucit dar, dessen Bauelement MgO in ersterem noch vorliegt. Denkt man sich den Brucit aus zwei ineinander gestellten Rhomboederpunktsystemen hergerichtet, von denen das eine die Magnesiapartikel, das andere die des Wassers trägt, so ist der Vorgang des kristallographischchemischen Abbaues unter dem Bilde verständlich, daß die Wasserrhomboeder bei genügend hoher Temperatur zersprengt werden, ihre Teilchen Durchlaß durch das MgO-System finden und letzteres in seiner Rhomboederanordnung erhalten bleibt. Zieht man ein einfaches Raumgitter vor, so würde sich der Vorgang durch Fortnahme des Wassers aus den Mg(OH)<sub>2</sub>-Partikeln an den Ecken des Maschensystems versinnbildlichen. Die Erhitzungskurven zeigen im übrigen,

daß die Entfernung des Brucitwassers bei ca. 400° beginnt, sich mehr und mehr entfaltet und nach einem Temperaturintervall beendet ist. Diese allmähliche Entfernung der Wasserteilchen aus dem Kristallgebäude mag für dessen Erhaltung von Vorteil sein.

### b) Entwässerung von Zeolithen.

Zahlreiche weitere Beispiele für kristallographisch-chemischen Abbau durch Wasserentziehung stellen die Zeolithe dar, derem Entwässerungsvorgange eine große Reihe von Arbeiten insbesondere seitens A. Damour, P. Jannasch, E. Mallard, A. Ben Saude, C. Klein, G. Friedel, G. Tammann, E. Sommerfeldt, F. Zambonini, U. Panichi, F. Rinne u. a. gewidmet sind.

Es ist bekannt, daß diesen Stoffen durch Erhitzen und durch Trockenmittel, wie Chlorkalzium oder Schwefelsäure, Wasser entzogen werden kann, und daß dabei das Kristallgebäude nicht in sich zusammenstürzt. Vielmehr bleiben die Kristalle, wie E. Mallard (2) fand, zunächst klar und in sich zusammenhaltend. Ein stärkerer Wasserverlust macht die Zeolithe undurchsichtig; sie bieten dann das bekannte unansehnliche Äußere weißlich trüber Substanzen dar. Die Vermutung, daß der gesetzmäßige Aufbau durch die weitgehende Wasserentziehung zugrunde gerichtet sei und daß nunmehr lediglich ein wirres Haufwerk der einzelnen Teile vorliege, trifft aber, wie F. Rinne (3) zeigte, nicht zu.

Die Lichtundurchlässigkeit beruht auf der eingetretenen Porosität des Materials; sie ist auf das leichteste zu entfernen: ein Tropfen Öl auf das trübe Blättchen gebracht, verschafft ihm zufolge der Aufnahme der in ihrer Brechung dem Silikat nahestehenden Flüssigkeit die volle Klarheit wieder, und die optische Untersuchung ergibt, daß auch jetzt noch kein Zusammensturz des Kristallaufbaues sich ereignet hat, die Teilchen vielmehr in vollkommen gesetzmäßiger Lagerung verharren. Beim weiteren Erhitzen schreitet der Abbau noch mehr voran bis schließlich beim starken Glühen sich meist ein Zerfall der Kristallstruktur vollzieht und die bislang in sich gut zusammenhaltenden Präparate rauh, hart, körnelig werden und zerfallen.

Das genauere Studium der Wasserentziehung von Zeolithen hat ergeben, daß der Verlust von H<sub>2</sub>O bei ihnen nicht so verläuft wie bei kristallwasserhaltenden Salzen vom Typus etwa des BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O oder CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Bei solchen Stoffen führt die Wasserentziehung, sei es bei sich allmählich steigernder oder bei geeigneter sich gleichbleibender Temperatur, sprungweise zu Verbindungen, in welchen das Salz zum Wasser in einfachem multiplen Molekularverhältnis steht. Die Dissoziationsspannung ist bei ihnen, wie besonders die genauen

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

F. RINNE.

Versuche von Andreae (4) zeigten, diskontinuierlich abhängig vom

Zersetzungsgrade.

Z. B. sind beim Entwässerungsvorgange des Baryumchloriddihydrats lediglich die Stufen BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; BaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und BaCl<sub>2</sub> im Spiele, beim Kupfervitriol die Stoffe CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O; CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und CuSO<sub>4</sub>. Taucht man die kalte, vollgewässerte Substanz, etwa Baryumchloriddihydrat, in einen mit der Außenluft in Verbindung stehenden Wärmeraum und mißt die unter dem Einfluß der wärmeren Umgebung wachsende Temperatur des Salzes, so findet man zunächst ein allmähliches Ansteigen und darauf ein Gleichbleiben des Wärmegrades für eine bestimmte Zeit: es ist jetzt der Punkt erreicht (beim Baryumsalz 105°), bei dem, wie Verfasser (5) zeigte, das Absieden von einem Molekül Kristallwasser statthat.

Ist dieser Vorgang erledigt, so steigt das Quecksilber des im Salze steckenden Thermometers wieder an, um bei einem zweiten Punkte (162°) zum Stillstand zu kommen: das zweite Molekül  $\rm H_2O$  siedet ab. Danach geht der Temperaturanstieg wieder voran. Entsprechend findet man beim Kupfervitriol Siedepunkte des Kristallwassers bei  $105^{\circ}$  (bei welcher Temperatur  $2\rm H_2O$  verdampfen und demnach  $\rm Cu\,SO_4\cdot 3\rm H_2O$  entsteht), bei  $117^{\circ}$  (weitere zwei  $\rm H_2O$  sieden ab, es bildet sich also  $\rm Cu\,SO_4\cdot H_2O$ ) und bei  $258^{\circ}$  (das letzte Molekül  $\rm H_2O$  verdampft, es entsteht das Anhydrid).

Bei konstanter geeigneter Temperatur vollzieht sich bei Salzen von obigem Typus ein ganz entsprechender Entwässerungsvorgang der Art, daß sich z. B. beim Kupfervitriol, zunächst das Pentahydrat in das Trihydrat verwandelt; die beiden Hydrate bestehen nebeneinander in mechanischem Gemenge. Der Dissoziationsdruck bei 50° beträgt 47 mm. Er bleibt solange derselbe als der obige Vorgang anhält. Setzt an seiner Stelle die Verwandlung von CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O in CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O ein, so ändert sich die Tension plötzlich auf 30 mm. Solange das System Trihydrat + Monohydrat vorliegt, bleibt die Spannung wiederum dieselbe. Ohne Übergang wird sie zu 4 mm erniedrigt, wenn die Entwässerung des letzteren zum Anhydrid vorangeht.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Zeolithen.

F. Rinne (5) konnte zeigen, daß bei der Aufstellung von Erhitzungskurven an diesen Stoffen keine horizontalen Strecken als Anzeichen für das Absieden von Wasser sich bemerkbar machen. Die Dissoziation schreitet ohne Stillstandspunkte der Temperatur voran, und es stellen sich je nach dem Wärmegrad und der Wasserführung der Umgebung im Zeolith bestimmte Gehalte an H<sub>2</sub>O als Ausdruck von Gleichgewichtszuständen ein, ohne daß bei ihnen im allgemeinen einfache multiple Molekularverhältnisse vorliegen. Es kommt alsonicht zur sprungweisen Bildung chemischer Verbindungen mit fest-

gelegter Wasserführung. Die in der Reihe der Gleichgewichte auftretenden einfachen multiplen Molekularproportionen zwischen dem Silikat des Zeoliths und seinem Wasserrest haben die Bedeutung von mit ihren Nachbarn stetig verbundenen Übergangspunkten. Beiläufig vermerkt, ein für die Erklärung chemischer Analysen von Zeolithen sehr wichtiger Umstand.

Später vollzogene, noch eingehendere Studien von G. Friedel (6—10) lieferten das nämliche allgemeine Ergebnis.

Entsprechend verhalten sich zahlreiche Zeolithe wie Heulandit, Desmin, Chabasit, Natrolith usw., die G. Tammann (11) u. a. allerdings nur bezüglich der Anfangszustände der Entwässerung untersuchten, bei gleichbleibenden Wärmegraden z. B. bei Zimmertemperatur in Exsikkatoren über wasserentziehenden Mitteln etwa Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Auch dann stellen sich stetig miteinander verbundene Gleichgewichte ein.

Solche kontinuierlich mit den äußeren Umständen wechselnde Wasserführungen findet man nach v. Buxhoevden und G. Tammann (12) noch beim Magnesiumplatincyanür im Intervall der Wasserführung von 6,2 zu 6,8 Mol.  $\rm H_2O$ , nach G. Wyrouboff (13) und E. Löwenstein (14) bei mancherlei Oxalaten und nach R. Brauns (15) beim Strychninsulfat. Zum Vergleich könnten weiterhin die quellbaren Eiweißkristalle A. F. W. Schimpers (16) herangezogen werden, deren Wassergehalt stetig verstärkt oder vermindert werden kann, und von Kolloiden die Opale (11).

### c) Optische Verhältnisse bei der Entwässerung von Zeolithen.

Für die Beurteilung der kristallstrukturellen Verhältnisse, die sich bei den erwähnten Wasserentziehungen der Zeolithe einstellen, bietet die optische Untersuchung einen Anhalt. Es hat sich durch mannigfache Studien, die besonders von E. Mallard und F. Rinne ausgeführt wurden, ergeben, daß die physikalischen Umstände durch den Wechsel des Wassergehalts der zeolithischen Substanz meist außerordentlich stark berührt werden und daß die optischen Änderungen in ausgeprägtem Parallelismus zu den chemischen Wandlungen sich abspielen. Diese optischen Vorgänge in den allmählich wasserärmer werdenden Zeolithen sind zum Teil so merkwürdiger Art, daß einige Beispiele hier interessieren werden.

Der Heulandit ändert nach F. RINNE (5) sein chemisches und optisches Wesen wie es die Fig. 1 übersichtlich angibt. Unter gewöhnlichen Umständen liegt in dem Zeolith eine monokline Substanz vor. Fig. 1, 1 u. 1, 10 stellen die optischen Verhältnisse für das Vorkommen von Berufjord auf Island dar. Beim Entwässern findet ein äußerst

164 F. Rinne.

lebhaftes Wandern der optischen Achsen statt; sie bewegen sich in ihrer Fläche und gehen dann in eine zweite, dritte und vierte Ebene über, wobei ihr Winkel dreimal die Nullgröße durchschreitet. Zugleich verschieben sich die optischen Elastizitätsachsen. Den Änderungen im Wassergehalt entsprechen gesetzmäßig mit ihnen verknüpfte Wandlungen im optischen Verhalten.

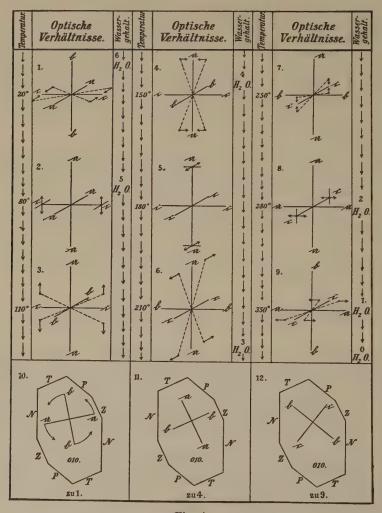


Fig. 1.

Veränderung des Winkels der optischen Achsen und ihrer Ebene beim Entwässern von Heulandit.

Ähnliches zeigt nach dem Verfasser (17) der gleichfalls monokline Desmin. Bei seiner allmählichen Entwässerung bewegen sich die optischen Achsen des Minerals hintereinander in nicht weniger als fünf Ebenen, indem sich ihr Winkel viermal zu 0° zusammenschließt und sich dann in einer anderen Ebene öffnet.

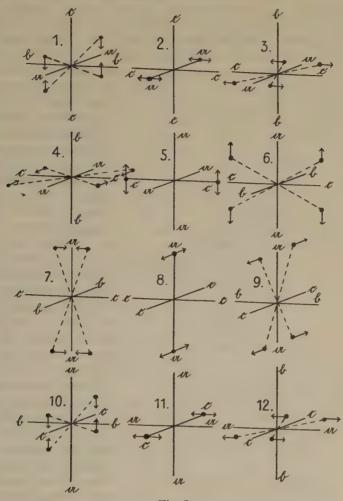


Fig. 2.

Veränderung des Winkels der optischen Achsen und ihrer Ebene beim Entwässern von Desmin.

Beim oktaedrischen Faujasit (18) kommt es beim Erhitzen zu einem Zerfall in acht optisch einachsige Sektoren, die ihre Basis in je einer Oktaederfläche und ihre Spitze im Mittelpunkte des Kristalls haben und zunächst positiv, danach negativ doppelbrechend sind.

Ikositetraedrischer Analzim zerfällt, entsprechend seiner Umgrenzung sich aufteilend, in 24 monokline Individuen (19, 20); eine

166 F. Rinne.

recht verwickelte mit dem Wasserverlust fortschreitende optische Veränderung, auf die hier nicht mehr eingegangen sei, vollführt der von F. Becke (21), R. Brauns (15), vom Verfasser (3) u. a. näher untersuchte Chabasit.

Merkwürdig sind auch die Umstellungen, die sich nach F. Rinne (3, 22) beim wasserverlierenden Natrolith und beim Skolezit ereignen. Es sei von ihnen letzterer kurz erläutert. Er ist ein mono-

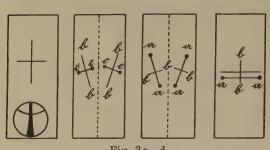
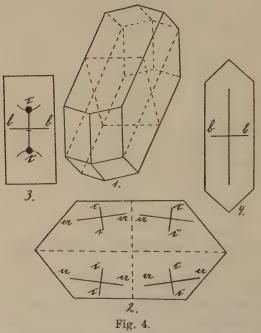


Fig. 3a—d.
Veränderung der optischen Verhältnisse beim
Entwässern von Skolezit.



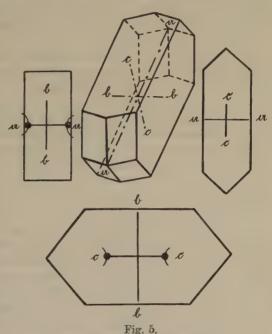
Monokliner Desmin. 1. Durchkreuzungszwilling. 2. Schnitt  $\parallel$  {010}. 3. Querschnitt  $\parallel$  {201}. 4. Längsschnitt  $\parallel$  {001}.

klindomatisches Mineral, das also von Symmetrieelementen nur eine Symmetrieebene aufweist. Charakteristisch ist eine Zwillingsbildung dem ersten Pedion [100]. Dementsprechend löschen Platten nach dieser Fläche parallel ihrer Längsrichtung aus (Fig. 3a); solche nach dem zweiten Pinakoid (010) (Fig. 3c) zeigen zwillingsmäßig zueinander gelagerte Hälften mit Grenznaht nach der Achse c. Es ist nun in der Tat sehr überraschend beobachten, wie durch Wasserverlust getrübte und in Öl wieder aufgeklärte Skolezitpräparate eine richtige Viertelwendung des Aufbaues gegenüber der ursprünglichen Stellung erfahren haben; erstes Pedion und zweites Pinakoid haben ihre Rollen vertauscht. Die vordere Fläche (Fig. 3a) erscheint nun wie es Fig. 3b zeigt, und die seitliche (Fig. 3c) wie es Fig. 3d versinnbildlicht.

Die jetzige Symmetrieebene steht senkrecht auf der früheren. Im übrigen ist die Lage der optischen Achsen wesentlich verändert.

Es kommt nun zu solchem eigenartigen Wesen, wie es sich mit speziellen Variationen bei Heulandit, Desmin, auch bei Epistilbit (23) und Gismendin (24), sowie beim Skolezit findet noch ein besonderes Moment hinzu, der Umstand nämlich, daß bei diesen monoklinen Mineralien zunächst, entsprechend der Variabilität im Rahmen des monoklinen Systems, Verschiebungen der optischen Elastizitätsachsen auftreten, daß aber nach bestimmten Wasserverlusten des Zeoliths und entsprechender Drehung der optischen Elastizitätsrichtungen diese ge-

wissermaßen in eine feste Lage einschnappen, die der höheren Symmetrie orthotrimetrischen (rhombischen) Systems entspricht; in dieser verbleibt der Metazeolith nunmehr auch beim gesteigerten Wasserverlust. Fig. 4 zeigt die Verhältnisse beim monoklinen Desmin, Fig. 5 beim orthotrimetrischen Metadesmin, der aus ersterem durch Erhitzen entsteht. Auf diese Weise wird die Symmetrie wirklich erreicht, welche Desmin, Epistilbit und Gismondin, sowie Skolezit zufolge Zwillingsbildung geometrisch vortäuschen. Der komplexe Zwillingsbau verschwindet und



Orthotrimetrischer Metadesmin.

orthotrimetrische Teilchen erfüllen den geometrisch orthotrimetrisch gestalteten Bau. Beim Heulandit tritt auf dem seitlichen Pinakoid die Orientierung der Auslöschung zu Richtungen ein, die gleichfalls einer orthotrimetrischen Achsenrichtung nahe kommen.

Wie es also scheint, hat man in vorliegenden durch Wasserverlust aus den Zeolithen entstehenden Metazeolithen Beispiele dafür, daß ein Kristallsystem in ein anderes durch allmähliche Annäherung an höher symmetrische Verhältnisse und schließliches Erreichen dieses Baues übergeht, ein Vorgang, der theoretisch gelegentlich für unmöglich gehalten wurde.

F. RINNE.

168

Natürlich ist auch in den nunmehr herrschenden höher symmetrischen Zustande noch ein optischer Wechsel, durch Veränderung des Winkels der optischen Achsen, also der Brechungsexponenten, möglich. Das läßt sich denn auch deutlich beobachten. Schließlich wird bei den genannten Mineralien die Doppelbrechung immer schwächer. Ob die Metazeolithe dabei im kristallinen Zustande bleiben oder in einen amorphen gelangen ist noch nicht erkundet.

Eine bedeutsame Frage ist bei diesen allmählichen Änderungen von Chemie und Optik der Zeolithe, die, ob in den beiden Parallelreihen des Wassergehaltes und der optischen Umstände, korrespondierende singuläre Punkte bestehen. Nach den Erfahrungen von F. Rinne (17) scheint es in der Tat bei den Metadesminen der Fall zu sein. Bei ihnen passiert der Winkel der optischen Achsen mehrmals gerade dann die Nullgröße, wenn multiple Molekularproportionen zwischen Silikatrest und Wasserführung bestehen. Es wurde die erste Einachsigkeit bei einem Gehalt des Metadesmins von 5H<sub>2</sub>O, die zweite bei 4H<sub>2</sub>O, die dritte bei 3H<sub>2</sub>O und die vierte bei 2H<sub>2</sub>O-Führung gefunden.

Bei diesen teilweise entwässerten Desminen sind also singuläre chemische Umstände mit singulären physikalischen Verhältnissen verknüpft. Die chemischen Zustände multipler Molekularproportionen heben sich aus der fortlaufenden Reihe physikalisch heraus.

### d) Deutung des Entwässerungsvorganges bei Zeolithen.

Nach der Meinung des Verfassers wird man sich ein Sinnbild all dieser merkwürdigen Umstände kristallographisch-chemischen Abbaues bei Zeolithen durch Wasserentziehung am ehesten machen können, wenn die Vereinigung des Silikats mit dem gesamten Wasser des Minerals als feste Lösung aufgefaßt wird. Dabei gilt als Kennzeichen dieses Begriffes Homogenität sowie Stetigkeit beim Wechsel der Konzentration und der physikalischen Eigenschaften. In gleichmäßiger Weise sind die Wasserteilchen zwischen denen des Silikats verteilt und zwar in jedem Zustande der Wasserführung.

Eine zweite Frage ist es, wie weit der Dispersitätsgrad geht, ob in molekulare Verhältnisse wie bei den festen Lösungen im Sinne Van't Hoffs oder ob kolloide also gröbere Art vorliegt.

Im Sinne der ersten Auffassung könnte man sich mit A. Johnsen (25) die in Rede stehende feste Lösung z. B. beim Analzim Na Al( $\mathrm{SiO_3}$ ) $_2 \cdot \mathrm{H_2O}$ , derart denken, daß die Moleküle des Silikats nach einem Würfelgitter geordnet und die Würfelmaschen durch ein  $\mathrm{H_2O}$ -Molekül zentriert seien. Dann erhält man das Mengenverhältnis der chemischen Formel. Beim Erwärmen verdampfen einige Wassermoleküle, besonders aus den äußeren Würfelzentren; die übrigen ordnen sich sofort

derart, daß nicht zentrierte Würfel gleichmäßig zwischen den zentrierten verteilt sind usw.

Andere Forscher, die sich mit einschlägigem Studium von Metazeolithen beschäftigt haben, sind der Meinung, daß die Annahme einer molekularen festen Lösung auf die Zeolithe nicht passe. E. Mallard und G. Friedel, auf dessen bedeutsame Untersuchungen weiter unten näher einzugehen ist, vergleichen die Zeolithe einem durchtränkten Schwamm und F. Zambonini (26-28), dem man eingehende einschlägige Versuche insbesondere am Heulandit verdankt, hat die Ansicht gewonnen, daß die Zeolithe den Kieselsäuregelen vergleichbar seien und daß ihnen eine Zellenstruktur zuzuschreiben sei. Auch C. Doelter (29) hat die Meinung gewonnen, daß in den Zeolithen nicht molekulare feste Lösungen sondern Adsorptionen vorliegen.

Die Mizellarwände bestehen nach F. Zambonini's Auffassung aus dem Silikat; das Wasser erfüllt die kleinen Kammern. Für besonders wichtig hält Zambonini den Umstand, daß Analzim und Heulandit beim Erhitzen schrumpfen. Z. B. verändert der Analzim sein spez. Gew. durch Glühen von c. 2,1 auf 2,437. Beim Heulandit beobachtete ZAMBONINI zwar geringere aber noch deutliche Unterschiede. Weiterhin wird hervorgehoben, daß Heulandit und auch andere Zeolithe nach dem Erhitzen und erfolgter Wasserwiederaufnahme nicht ganz wieder in ihren alten Zustand zurückkehren. Die Imbibition mit Wasser ist nicht mehr vollständig, die Angreifbarkeit durch Salzsäure erscheint verändert, u. a. m. Nach Zambonini läßt sich das auf eine Verdichtung der Mizellarwände zufolge der Erhitzung zurückführen. Auch E. Sommerfeldt, der Versuche über die Hydratationswärme des Analzims anstellte, ist zur Meinung gelangt, daß bei diesem Mineral Silikat und Wasser keine molekulare feste Lösung vorstellen sondern eine Adsorptionserscheinung darbieten (30).

Allerdings ist zu bedenken, daß für diese beiden Zustände keine scharfen Grenzen und mithin keine ausschlaggebende Kennzeichen bestehen, sie gehen ineinander über. Die molekulare Verteilung ist lediglich der Grenzfall der gröberen, kolloiden Dispersion. Im Grunde genommen ist ja auch molekulares Gefüge inhomogen, insofern kleinste Teilchen und Zwischenräume wechseln, wie das Beugungserscheinungen mittels Röntgenstrahlen neuerdings sogar sinnfällig gemacht haben.

Immerhin erscheint es den jetzt vorliegenden Erfahrungen in der Tat am meisten angemessen, die Zeolithe und Metazeolithe als kristalline Substanzen mit amikroskopischem Kolloidzustand aufzufassen.

#### e) Entwässerung von Kupfer- und Kalkuranit.

Außer den Zeolithen sind auch die Kupfer- und Kalkuranite von lehrreicher Bedeutung in der Angelegenheit des kristallographischen Abbaues durch Wasserentziehung (31, 32). Der erstere (CuO2UO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·12H<sub>2</sub>O) ist tetragonal, der letztere (CaO2UO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·12H<sub>2</sub>O) orthotrimetrisch gebaut. Die mit Wasserverlust verbundene Erhitzung des Kupfersalzes wandelt seine negative Doppelbrechung zunächst in positive um, dann aber zerteilt sich die tetragonale Basisfläche in optisch zweiachsige Sektoren, die sich den Begrenzungen anschließen. Der Aufbau des Minerals hat nun bedeutsamerweise eine große Ähnlichkeit mit der des Kalkuranits.

#### 3. Kristallographisch-chemischer Abbau tiefer greifender Art.

Die geschilderten Vorgänge kristallographisch-chemischen Abbaus vollziehen sich durch eine im chemischen Sinne sehr einfache Änderung: durch Verringerung des Wassergehaltes. Es gelingt aber, Körper noch weit einschneidender zu verändern als es durch bloße Wasserabgabe geschieht, gleichfalls ohne daß sie das kristallographische Gefüge einbüßen.

#### a) Abbau des Koenenits zu Tonerde.

Wie Verfasser (33) fand, gibt der Koenenit, ein trigonales, positiv doppelbrechendes Aluminiummagnesiumoxychlorid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3MgO2MgCl<sub>2</sub>) 6H,O), beim Kochen mit Wasser seinen Gehalt an Chlormagnesium ab ohne einen kristallographischen Einsturz zu erfahren. Der so bereitete Metakoenenit ist gleichfalls optisch einachsig. Die Doppelbrechung ist geschwächt und umgeschlagen. Konzentrierte Salmiaklösung entzieht dem Mineral weiterhin die Magnesia; es wurde nunmehr Al.O.2H.O als Rest gefunden. Noch jetzt herrscht optische Einachsigkeit mit negativer Doppelbrechung. Schließlich kann man mittels Verjagen des Wassers durch Erhitzen eine Pseudomorphose von Tonerde nach Koenenit herstellen ohne daß eine wesentliche Änderung in optischer Hinsicht sich vollzieht. Es liegt also jetzt ein regelmäßiger Al, O3-Bau in der Form des Koenenits vor. Gleichwie der allgemeine optische Typus ist auch die kennzeichnende basische Spaltbarkeit und die ganz außerordentlich große Biegsamkeit und Weichheit des Materials erhalten geblieben.

## b) Abbau von Zeolithen zu Kieselgel bzw. Kieseldioxyd.

Ein gleich tief greifender kristallographisch-chemischer Abbau läßt sich bei manchen Zeolithen ausführen. Es gelingt, sie mittels verdünnter Salzsäure bis auf einen Kieselsäurerest zu entkleiden, der nach dem Verfasser (34, 35), vergleichsweise wie die aus ihrer Umhüllung freigelegten Träger und Balken eines Gebäudes, seine kristallstrukturelle Art bewahrt hat und die allgemeine Architektur des Zeoliths wenn auch in gelockerter Form noch wiedergibt. Im übrigen geht die Schwächung des Zusammenhaltes bei den verschiedenen Zeolithen ungleich weit.

Am widerstandsfähigsten erweisen sich bei diesen Versuchen die kieselsäurereichen Heulandite, Brewsterite und Desmine; sie behalten ihre kristallographische Umrahmung, und auch ihr Winkelmaß wird. soweit erkennbar, nicht geändert. Daß die Umwandlung indes nicht ganz ohne mechanische Beanspruchung vor sich geht, deuten zahllose mikroskopische, mehr oder minder regelmäßig maschig verlaufende Sprünge an.

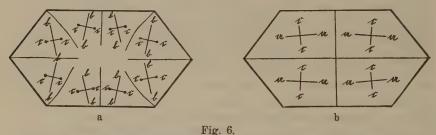
Auch die aus Harmotom hergestellte Kieselsäure ist noch recht fest, sie zeigt die Kristallform des Ausgangsmaterials; weniger ist das der Fall bei dem aus Chabasit und besonders aus Phillipsit bereiteten Gel, und schließlich liefern der an SiO, verhältnismäßig arme Natrolith und der Skolezit die bekannte schleimige Kieselsäure, die nicht mehr in sich zusammenhält. In dem Falle ist also die durch den Abbau verursachte Lockerung des Baues so groß geworden, daß ein freiwilliges Zerfließen des Restes vor sich geht. F. Cornu (36) erwies im übrigen durch Hinweis auf regelmäßige Schrumpfungsfiguren in der auf Zeolithen unter Einwirkung der Säure entstehenden Kieselgallerte, daß auch für letztere eine regelmäßige Lagerung der Teilchen noch anzunehmen ist.

Glüht man das durch Einwirkung der Salzsäure auf Zeolithe erhaltene wäßrige Gel, so geht es in SiO, über; dabei bewahren die z. B. aus Heulandit, Brewsterit, Desmin erhaltenen Blättchen immer noch ihren Zusammenhang, und auf die Weise sind somit künstliche Pseudomorphosen von SiO<sub>2</sub> z. B. nach Desmin leicht herzustellen. Die trocknen Kieselpräparate sind meist, gewiß infolge porösen Aufbaues, weißlich trübe. Durch Hineinlegen in Öl oder andere Flüssigkeiten kann man sie leidlich aufklären.

Die optische Untersuchung solcher Baureste von Zeolithen zeigt, daß sich trotz der weitgehenden Veränderung in chemischem Sinne in dem zwar gelockerten aber nicht eingestürzten Gebäude noch leise Anklänge an die Verhältnisse der unberührten Zeolithsubstanz auffinden lassen. Im Falle hingegen ein völliges Zerfließen der bereiteten Kieselsäure eingetreten ist, kann von einem solchen Anklang 172 F. Rinne.

natürlich nicht mehr die Rede sein; die Kieselgallerten erweisen sich optisch isotrop.

Bei den gut zusammenhaltenden Kieselpräparaten gewahrt man sowohl bei orthoskopischer, als auch bei konoskopischer Beobachtung regelmäßige, wenngleich schwache Doppelbrechungserscheinungen, besonders deutlich in den geglühten also wasserfreien Präparaten (die Benutzung des Umhüllungs-Drehapparates ist beim Studium der Verhältnisse zu empfehlen). Beiläufig vermerkt darf die kräftigere Doppelbrechung des Anhydrids gegenüber dem Kieselhydrat als Beweis dafür gelten, daß die Polarisationswirkung der Präparate nicht von kleinen noch verbliebenen Teilchen des ursprünglichen Minerals herrührt; denn bei der Zeolithsubstanz selber wird die Doppelbrechung durch Glühen nicht wie bei den SiO2-Resten erhöht, sondern mehr und mehr geschwächt. Daß lediglich Spannungserscheinungen etwa wie bei schnellgekühlten Gläsern vorliegen, ist im Hinblick auf die erwähnten verwandtschaftlich nahen Verhältnisse z. B. beim Abbau von Brucit und in Erwägung der weiter unten zu bezeichnenden Umstände ausgeschlossen.

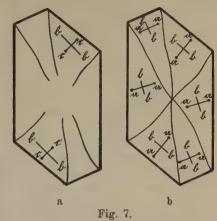


Optische Verhältnisse des Desminkieselgels (a) im Vergleich mit Desmin (b).

Geht man von Desmin aus, so erhält man beim Abbau durch Salzsäure eine Kieselpseudomorphose mit optischen Verhältnissen wie sie schematisch in Fig. 6 a angedeutet sind, und deren Ähnlichkeit mit denen am unversehrten Desmin (Fig. 6 b) ohne weiteres heraustritt. Stellt man sich das nämliche chemische Produkt aus einem Heulanditblättchen dar, so findet man eine andere Felderteilung. Wie indes die Sektorenteilung beim Desminkiesel sich an die Verhältnisse des Desmins anschließt, so ist es beim Heulanditkiesel bezüglich des Heulandits. Ganz entsprechend findet man es beim Brewsterit, ähnlich beim Harmotom und Chabasit, während die nur wenig zusammenhaltende Phillipsitkieselsäure sich als isotrop erweist; sie stellt den Übergang zu den ganz formlosen isotropen Kieselschleimen dar, die man z. B. aus Natrolith erhält. Auch ihnen wird man wohl noch eine Struktur zuschreiben müssen, die sich aber zufolge der starken Lockerung optisch nicht mehr kenntlich macht.

Verfasser glaubt im Überblick all dieser Erscheinungen annehmen zu dürfen, daß es sich bei den aus Zeolithen in erwähnter Art ge-

wonnenen Kieselsubstanzen um eine Reihe kristalliner Gele handelt und zwar um die wasserdurchtränkten SiO<sub>2</sub>-Teilchen des Kristallgebäudes, die unter dem Einfluß der basenentfernenden Salzsäure aus der zeolithischen Substanz herauspräpariert sind. Viele haben keine Lösung des inneren Verbandes erfahren. ganz ähnlich dem Vorgange bei der Entwässerung von Zeolithen und von Brucit. sind stark gelockert, manche schließlich ganz zu Schleim zerflossen.



Optische Verhältnisse des Heulanditkieselgels (a) im Vergleich mit Heulandit (b).

#### c) Die chemische Natur des durch Abbau erhaltenen Kieselgels.

Der Gedanke, daß sich in dem durch Abbau gewonnenen Kieselsäurerest verschiedentlich eine Kristallstruktur noch geltend macht, die in wesentlichen Zügen an die des Ausgangsmaterials erinnert, legt die Frage nahe, ob zwischen letzterem und der aus ihm erhaltenen Kieselsäure auch chemische Beziehungen bestehen. G. Tscher-MAK (37-42) hat sehr eingehende Studien in der Hinsicht angestellt. Die Grundlage seiner Schlüsse sind die Diskontinuitäten, die sich bei der Entwässerung des Kieselrestes ereignen. Überläßt man nämlich die frisch bereiteten Kieselgele bei gleichbleibender gewöhnlicher Temperatur dem Austrocknen und trägt man den Gang der Wasserverdunstung in ein Diagramm ein, das als Ordinate das Gewicht des Gels und als Abszisse die Zeit führt, so findet man nach Tscher-MAK bei geeigneter Versuchsanordnung auf den Entwässerungskurven mehr oder minder deutliche Knicke, die durch das für sie ermittelte Verhältnis von SiO, zum in Gel noch vorhandenen H2O angenähert eine bestimmte Säure, etwa die Metakieselsäure H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, anzeigen. Danach würden sich also singuläre chemische Punkte einer fortlaufenden Reihe physikalisch herausheben. Es ist wohl nicht bedeutungslos, daß sich diese Knicke gerade bei den Kieselgelen ziemlich scharf ergeben, die eine noch zusammenhaltende Pseudomorphose nach dem Ausgangsmaterial vorstellen. Bei schleimigen Kieselgelen sind die Knicke viel weniger deutlich.

174 F. RINNE.

Zwecks Deutung der Verhältnisse erheischen zwei Fragen Beantwortung, zunächst die, ob durch die Knickpunkte auf den Entwässerungskurven chemische Verbindungen von SiO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O angezeigt werden und bejahenden Falls, ob solche chemische Verbindungen Hinweise sind auf die Art der Kieselsäure im Ausgangsmaterial also als Anzeichen der chemischen Konstitution des einst vorliegenden Silikates aufzufassen sind. G. Tschermak und seine Mitarbeiter wie S. Hillebrand, D. Fogy, A. Himmelbauer, J. Bruckmoser, E. Baschieri glauben beides bejahen zu können, und natürlich wurden durch diesen von G. Tschermak begründeten Gedankengang die einschlägigen Umstände von hoher strukturchemischer Bedeutung.

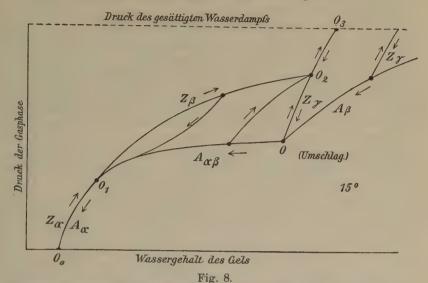
Die Art der Methode läßt es freilich nicht zu, sie als scharfe quantitative Analyse anzusehen; kleinere Abweichungen sind natürlich in den Kauf zu nehmen. Im Sinne Tschermaks soll die Untersuchung nur zur Entscheidung darüber dienen, welche Art von Kieselsäure unter solchen vorauszusetzen ist, die bezüglich der Konstitution des Minerals in Frage kommen könnten. Es hat sich nun aber bei Untersuchungen von O. Mügge (43) gezeigt, daß die Lage der Knickpunkte mit der Entwässerungstemperatur nicht etwa wenig, sondern stark wechselt. Das Verhältnis von SiO2: H2O beim Knickpunkt wird im Gel bei erhöhtem Wärmegrad zugunsten von SiO, bedeutend verschoben, bei niederen Wärmegraden im umgekehrten Sinne. Tschermak sieht den Grund dafür einerseits in der Zersetzlichkeit der Kieselsäure durch höhere Wärme und anderseits in einer Verschleppung der Knickerscheinung bei allzu langsamer Verdunstung. Er verweist darauf, daß eben nur bei den von ihm eingehend erprobten Versuchsbedingungen klare Ergebnisse zu erlangen sind. Die Ungleichmäßigkeit des Materials, was Alter und Herstellungsart anlangt, sowie Verschiedenheiten der äußeren Verhältnisse beim Verdunstungsakt sind nach ihm auch die Ursachen, die bei zahlreichen Versuchen von VAN BEMMELEN (45, 46) die wechselnde Lage der kennzeichnenden Punkte mit sich brachten.

Van Bemmelen und im Anschluß an ihn Zsigmondy (47) haben nicht die Überzeugung von der Existenz chemischer Verbindungen bei den Kieselgelen gewonnen und dem unstetigen Akt des Eintrocktors dieser Staffe eines de Eintrocktors de Eintrocktors dieser Staffe eines de Eintrocktors d

nens dieser Stoffe eine physikalische Erklärung gegeben.

Van Bemmelens Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die Gele in Exsikkatoren über Schwefelsäure mit abgestufter Konzentration lagerten und ihr Wassergehalt beim Gleichgewicht in diesen Atmosphären bestimmt wurde. Es stellte sich heraus, daß die Gelentwässerung im allgemeinen zunächst entsprechend dem Kurvenstück  $A\beta$  der Fig. 8 verläuft. Der Knick bei O kennzeichnet einen Umwandlungspunkt, der durch Trübung des vorher klaren Gels in Erscheinung tritt. Bei  $O_1$  ist es wieder klar geworden.

Das Volumen bleibt sich von O ab gleich. In Oo beim Dampfdrucke = 0 ist noch ein wenig Wasser im Gel enhalten, das erst beim Glühen entweicht. Beim Wiederwässern folgt der figurative Punkt der Kurve O,O1, um aber dann andere Bahnen einzuschlagen, was die Pfeilrichtungen in Fig. 8 anzeigen, die auch bezüglich etwaiger wiederholter Entwässerung Aufschluß geben.



Entwässerungsdiagramm der Kieselgele nach van Bemmelen und Zsigmondy.

Nach Zsigmondy dürfte der Vorgang sich derart deuten lassen. daß aus dem äußerst fein gebauten System von zunächst nachgiebigen Kolloidwänden und Flüssigkeitsfüllungen, dessen Struktur selbst im Ultramikroskop nicht wahrnehmbar ist, unter Volumabnahme und Verfestigung der Wände das beigemengte Wasser entweicht bis beim Umschlagspunkte O die Poren nicht weiter schrumpfen können, und das Volum also konstant bleibt. Jetzt beginnt die Entfernung des Wassers aus den starren Kapillaren, somit unter veränderten Umständen, die eben den Knick der Entwässerungskurven bei O veranlassen. Es treten dabei im Innern des Gels verhältnismäßig große, lufterfüllte Hohlräume in unregelmäßiger Verteilung auf, der Art, daß eine Wabenstruktur in mikroskopisch sichtbaren Dimensionen sich geltend macht, wie sie von Bütschli (48) beschrieben ist.

Bei O, sind die Kapillaren im wesentlichen leer. Demzufolge kehrt nach Zsigmondy die Durchsichtigkeit der Gels zurück. Wasser ist nur noch in adsorbierter oder in den Gelwänden gelöster Form vorhanden, das nun entsprechend dem Kurvenstück O, O, entweicht. Ein besonderes Gewicht legt Zsigmondy auf den Umstand, daß an

176 F. Rinne.

Stelle des Wassers im Gel Stoffe wie Alkohol, Essigsäure und mancherlei andere Flüssigkeiten eingeführt werden können. Er sieht darin eine Widerlegung der Annahme chemischer Verkettung zwischen SiO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

So stehen sich also die Meinungen bezüglich der Natur der Kiesel-

gele gegenüber.

Hinsichtlich der zweiten Frage, ob die beim Knickpunkt durch ein molekulares Verhältnis z. B. SiO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O angedeutete Kieselsäure ein Hinweis ist auf die Säureart im Ausgangsmaterial kann es sich natürlich nur um eine Arbeitshypothese handeln. Anders sind die Verhältnisse auch von Tschermak nicht aufgefaßt worden. Hauptschwierigkeit liegt in der Hinsicht wohl in dem Umstand, daß gelegentlich mehrere Knickpunkte auf den Entwässerungkurven von Gelen erscheinen, daß also die weitere Entscheidung getroffen werden müßte, welcher Knick als Kennzeichen für die Konstitution des zerstörten Silikats dienen soll. Tschermak suchte die Lösung dieser verwickelten Umstände in der Annahme, daß die Knicke Anzeichen seien für fortschreitende chemische Änderung der Gele. In seiner neuen kombinierten Theorie der Kieselsäureentwässerung (41) schreibt er dem Gel beim Knickpunkte eine Doppelnatur zu insofern ein Teil des Wassers chemisch ein anderer Teil kapillar mit dem SiO2 verbunden sei. Nach seiner Annahme soll die für das Ausgangssilikat kennzeichnende Kieselsäure, z. B. SiO, ·2H, O, bei der Silikatzerlegung zwar zunächst entstehen, indes sich alsbald zerlegen, etwa in SiO<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O, wobei das letztere Wasser in neugebildeten Kapillaren festgehalten wird. Beim Umschlagspunkt ist nur das chemisch gebundene und das in den Kapillaren festgehaltene Wasser vorhanden, deren Summe dem vorher in seiner Gesamtheit chemisch gebundenen Wasser entspricht. Der weitere Entwässerungsvorgang kann zu wasserarmeren Verbindungen führen. Die Grundlage dieser kombinierten Theorie wird manchem unsicher erscheinen; es ist doch wohl wenig wahrscheinlich, daß bei der Zerlegung der aus dem Silikat zunächst entstandenen chemischen Verbindung, z. B. der Kieselsäure H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O das abgeschiedene Wasser in seiner Gesamtheit in neugebildeten Kapillaren festgehalten wird. Es ist eher anzunehmen, daß solches aus einer oberflächenreichen, gallertartigen Verbindung ausgesonderte Wasser sich zum beträchtlichen Teile dem Wasser der Umgebung zugesellen würde.

So verlockend die Grundgedanken der Theorie Tschermak's auch erscheinen und so sehr es freudig zu begrüßen wäre, unter seiner so oft bewährten Führung den Schleier ein wenig zu lüften, der die Konstitution der Silikate verhüllt, so ist doch nicht zu verkennen, daß es noch weiterer Erfahrungen bedarf, um sicher über die Methode entscheiden zu können.

#### 4. Kristallographisch-chemischer Abbau in der Natur.

Baueritisierung, Chloritisierung und Kaolinisierung dunkler Glimmer.

Ein besonderes Interesse erwecken die Vorgänge kristallographischchemischen Abbaues, die sich in vieltausendfach wiederholten Beispielen in der Natur ereignen. Das ist der Fall bei den dunklen gesteinsbildenden Glimmern. F. RINNE (49) wies darauf hin, daß sowohl die altbekannte Bleichung der Biotite, die den ursprünglich schwarzen Blättchen zunächst einen meist goldigen Schimmer gibt, und sie dann immer heller tönt, als auch die Chloritisierung der dunklen Glimmer als kristallographisch-chemischer Abbau aufgefaßt werden können.

Der sehr verbreitete Vorgang der Glimmerbleichung ist vom Verfasser zu Ehren von Prof. M. BAUER, Baueritisierung genannt.

Der Prozeß ist in seinen Etappen chemisch noch genauer zu erforschen. Aber schon nach dem Augenschein läßt es sich nicht verkennen, daß bei ihm die Entführung des Eisens eine Rolle spielt. Weiter zeigten bereits die Untersuchungen Zschimmer's (50), daß auch andere basische Stoffe in Lösung gehen. Der Kieselsäuregehalt reichert sich an. Die allgemeine Tendenz des Prozesses ist also die Bildung von wässerigem Kieselgel SiO2, H2O, indes nicht eines amorphen Restes, sondern wie es die optische Untersuchung der in Baueritisierung befindlichen Glimmer zeigt, unter Erhaltung der Kristallstruktur; sie äußert sich in optischer Einachsigkeit mit bewahrter negativer Doppelbrechung und Spaltbarkeit. Durch Versuche läßt sich die Baueritisierung nachahmen und bis zum Endgliede SiO2, H2O der Baueritreihe, ja bis zum anhydrischen Siliziumdioxyd führen. Auch dieses zeigt noch kristallographischen Bau. Zu dem Zwecke wird der Glimmer mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt. die bekanntermaßen eine Pseudomorphose von Kieselgel nach Biotit ergeben. Durch Glühen des Gels erhält man SiO2.

Die Chloritisierung ist ein natürlicher kristallographischchemischer Abbau, dessen Endziel sich vom Biotit wesentlich durch Alkalifreiheit und Wasserreichtum unterscheidet. Die Umwandlung, wie sie besonders bei so vielen dunklen Glimmern von Graniten und Dioriten aufs schönste zu verfolgen ist, stellt sich als eine chemische Veränderung unter Erhaltung der kristallographischen Orientierung dar. Nicht anders zu deuten sind die Erscheinungen der Kaolinisierung von Biotiten, wie sie insbesondere von Glinka (51) analytisch festgelegt sind.

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

178 F. RINNE.

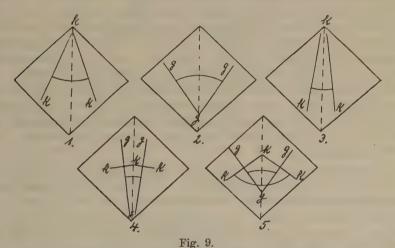
Eine Nachahmung des kristallographisch-chemischen Abbaus der Chloritisierung, Talkisierung oder Kaolinisierung dunkler Glimmer ist noch nicht bekannt geworden.

#### 5. Kristallographisch-chemischer Umbau.

In die Lücken, die durch kristallographisch-chemischen Abb im Kristallgebäude entstanden, können in manchen Fällen Stoffe wieder eingeführt werden. Am nächsten liegt es, dabei Material zu verwenden, daß dem entfernten gleicht, also z. B. Wasser an Stelle früher ausgetriebenen Wassers zu setzen. Schon von A. Damour und nachher von manchen anderen wurde beobachtet, daß zum Teil entwässerte Zeolithe an feuchter Luft Wasser wieder aufnehmen. Höchst überraschend war aber die Veröffentlichung von G. FRIEDEL (8), daß Wasser auch durch trockene Luft, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol, Benzol, Cloroform u. a. ersetzt werden könne. Dabei findet zum Teil sehr beträchtliche Kondensation statt. Z. B. vermag wasserarmer Chabasit das fünfzigfache seines Volumens an Luft in sich aufzunehmen. F. Rinne (52) konnte weiterhin zeigen, daß und wie die Optik der betreffenden Metazeolithe in regelmäßigem Zusammenhange mit dem jeweiligen chemischen Umständen steht. Es handelt sich um eine gleichmäßige innige Durchdringung des Zeolithsilikats mit dem ihm oft sehr fremden Gaste. In der Hinsicht sei der vom Verfasser untersuchte Chabasit von Oberstein hier kurz erläutert. Fig. 9,, stellt einen unerhitzten Schliff nach dem Stammrhomboeder dar. Die Wasserentziehung führt im allmählichen Übergange zu einem in Fig. 9, 2 und dann in Fig. 9, 8 dargestellten Stadium mit gegenüber dem ersten Zustande (Fig. 9, 1) lebhafter Doppelbrechung und veränderter Lage der Auslöschungsrichtungen. Läßt man nun ein solches teilweise entwässertes Blättchen in Schwefelkohlenstoff gleiten, so beobachtet man unter dem Mikroskop zunächst eine maschige dann aber gleichmäßige Veränderung des Präparates zu den Umständen der Fig. 9, 4. Die Doppelbrechung ist jetzt außerordentlich hoch. Eine weitere Veränderung bezüglich Stärke der Anisotropie und Lage der Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes findet nicht statt. Es ist also ein dem ursprünglichen Chabasit wohl vergleichbarer aber doch von ihm stark verschiedener Körper entstanden und zwar, wie man nunmehr annehmen kann. Chabasit mit Wasser und Schwefelkohlenstoff in kolloider Lösung. Durch Erhitzen gehen die Präparate in den Zustand zurück, den sie vor der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes inne hatten.

Fig. 9, 5 stellt einen Metachabasit mit Äthylalkohol dar.

Ähnliche Untersuchungen von Metazeolithen hat F. Grandjean (53) angestellt. Er zeigte z. B., daß Chabasit, welcher unbehandelt einen Winkel 2 V der optischen Achsen von 65° mit negativer Doppelbrechung besaß, nach dem Erhitzen und darauffolgender Absorption von trockener Luft positive Doppelbrechung und 2 V = 12° hat. Mit Ammoniak behandelt wurde der Metachabasit optisch einachsig positiv. Bei 300° läßt sich Jod an Stelle des verlorenen Wassers einführen. Dabei werden die Kristalle pleochroitisch mit gelben und rosafarbenen Tönen. Kalomel wurde bei 500° zu 24°/0 aufgenommen. Das Volumen der dann optisch einachsigen negativen Kristalle vermehrte sich; sie zerfielen. Quecksilber ließ sich bei 300° einführen. Die



1.-4. Optische Verhältnisse auf der Rhomboederfläche von Chabasit und von Metachabasiten mit Schwefelkohlenstoff. 5. Metachabasit mit Alkohol.

Präparate zeigten dann 2 V = 74° und hübschen Pleochroismus in gelb und rötlich, bei Wasserzutritt wurden sie ganz dunkel mit einem Pleochroismus braun, dunkelbraun und schwarz. Entwässerter Chabasit kann nach Grandjean 35% Quecksilber und dazu noch 25% Wasser aufnehmen.

Ähnliche Versuche lassen sich nach dem genannten Forscher an Metachabasit unter Verwendung von Schwefel und Zinnober machen, alles ersichtlich höchst bedeutsame Erscheinungen, die aussagen, daß die Metazeolithe für sehr verschiedenartige Stoffe durchlässig sind und sie in ihr Gefüge in regelmäßiger Gruppierung aufnehmen. Wesentlich für das Ganze ist offenbar der silikatische Bau; in seine Zimmer können mancherlei Gäste einziehen, und je nach dem Inhalt der Maschen des Silikatsystems wechselt die Optik des Materials in gesetzmäßiger Weise.

180 F. RINNE.

Im Hinblick auf dies Verhältnis der größeren Wichtigkeit des Silikatischen für den Kristallbau gegenüber der Rolle des Wassers ist es nicht ohne Interesse zu beobachten, daß die Zeolithe in ihrer Geometrie bekanntermaßen z. T. recht sehr an entsprechende anhydrische Verbindungen anklingen, so der Analzim (NaAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) an den Leuzit (KAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), die Gruppe des Desmins (einschließlich Heulandit) an die Feldspate (23).

Die Austauschfähigkeit zeolithischer Substanzen erstreckt sich auch auf die Basen des Silikats. Es liegen in der Hinsicht die Ergebnisse mancherlei Versuche insbesondere von Lemberg sowie Clarke und Steiger vor. Leider ist es bei diesen chemisch wertvollen Studien versäumt, zugleich optische Beobachtungen anzustellen, so daß die Resultate für den in Rede stehenden kristallographisch-chemischen Ab- und Umbau nicht in Betracht kommen. Auch die einschlägigen Versuche Löwensteins (14), der erkannte, daß die umgewandelten Chabasite, Desmine und Heulandite Doppelbrechung besitzen, erfordern noch Ergänzungen hinsichtlich der Optik. Es liegt hier ein Forschungsfeld vor, dessen weitere Bearbeitung auch zur Erkundung der in Boden wirksamen austauschenden Substanzen führen muß, die man oft als zeolithisch bezeichnet, deren mineralisches Wesen aber noch ganz unbekannt ist.

Ein anderes Gebiet kristallographisch-chemischen Umbaues harrt gleichfalls der näheren Untersuchung. Es betrifft die Änderungen, welche ohne Zerstörung des Kristallgebäudes vor sich gehen, wenn eisenoxydulhaltige Silikate durch Glühen an der Luft höher oxydiert werden. Man weiß durch Veröffentlichungen von C. Schneider (54) und M. Belowsky (55), daß z. B. grüne Amphibole auch in den optischen Verhältnissen den Charakter basaltischer Hornblenden annehmen; allgemein bekannt ist, daß Olivin sich beim Glühen an der Luft dunkler färbt und pleochroitisch wird. Ein genaueres Studium dieser interessanten kristallographisch-chemischen Vorgänge, auch hinsichtlich ihrer ev. Rückwandlung, steht noch aus.

Im Überblick der besprochenen Verhältnisse zeigt es sich, daß mancherlei Kristalle leichte und auch schwere chemische operative Eingriffe in ihren Körper gestatten ohne daß dessen kristallographische Regelmäßigkeit gefährdet wird. Insbesondere scheinen allmählich voranschreitende chemische Vorgänge für das Bestehenbleiben des Kristallgefüges trotz oft weitgehender stofflicher Änderung günstig zu sein.

Es steht zu hoffen, daß die Häufung von Erfahrungen auf dem in Rede stehenden Gebiete die Erkenntnis der Konstitution kristalliner Stoffe fördert, insofern mehr und mehr zunächst wenigstens erkannt wird, welche Rolle bestimmte entfern- und ev. ersetzbare Bestandteile im Kristallgebäude spielen.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie, Januar 1913. (Eingegangen am 11. 3. 13.)

#### Literaturverzeichnis.

- F. Rinne, Über den Dimorphismus der Magnesia. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., 1891, S. 231.
- E. Mallard, De l'action de la chaleur sur la Heulandite. Bull. de la soc. minéral. de France, 1882, S. 255.
- F. RINNE, Über die Umänderungen, welche die Zeolithe durch Erwärmen bei und nach dem Trübewerden erfahren. Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wiss., 1890, Bd. 46, S. 1163.
- J. L. Andreae, Die Konstanz der Dissoziationsspannung. Zeitschr. f. phys. Chem., 1891, Bd. 7, S. 241.
- F. Rinne, Beitrag zur Kenntnis der Natur des Kristallwassers. N. Jahrb. f. Mineral., 1899, Bd. I, S. 1.
- G. FRIEDEL, Sur un nouveau silicate artificiel. Bull. de la soc. franç. de Minéral., 1896, Bd. 19, S. 5.
- 7. Sur l'analcime. Ebenda, 1896, Bd. 19, S. 14.
- 8. Sur quelques propiétés nouvelles des zéolithes. Ebenda, 1896, Bd. 19, S. 94.
- 9. -, Nouveaux essays sur les zéolithes. Ebenda, 1896, Bd. 19, S. 363.
- 10. -, Nouveaux essays sur les zéolithes. Ebenda, 1899, Bd. 22, S. 5, n. 84.
- G. Tammann, Über die Dampfspannung von kristallisierten Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. Zeitschr. f. phys. Chem., 1898, Bd. 27, S. 323.
- H. v. Buxhorvden u. G. Tammann, Die Hydrate des Magnesiumplatinzyanürs und deren Löslichkeit. Zeitschr. f. anorg. Chem., 1897, Bd. 15, S. 319.
- G. WYROUBOFF, Recherches sur quelques oxalates. Bull. de la soc. franç. de Minéral., 1900, Bd. 23, S. 65.
- 14. E. LÖWENSTEIN, Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. Zeitschr. f. anorg. Chem., 1909, Bd. 63, S. 69.
- 15. R. Brauns, Die optischen Anomalien der Kristalle. 1891, S. 314.
- 16. A. F. W. Schimper, Über die Kristallisation der eiweißartigen Substanzen. Zeitschr. f. Krist., 1880, Bd. 5, S. 131.
- F. Rinne, Physikalisch-chemische Untersuchungen am Desmin. N. Jahrb. f. Mineral., 1897, Bd. I, S. 41.
- 18. -, Über Faujasit und Heulandit. N. Jahrb. f. Mineral., 1887, B. II, S. 17.
- 19, A. BEN SAUDE, Über den Analcim. Diss. Göttingen 1881 und N. Jahrb. f. Mineral., 1882, Bd. I, S. 41.
- C. Klein, Über Leucit und Analcim und ihre gegenseitigen Beziehungen. Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch., 1897, S. 290.

21. F. Becke, Über die Zwillingsbildung und die optischen Eigenschaften des Chabasits. Tschermak's Min. u. petr. Mitt., 1880, Bd. 2, S. 391.

 F. RINNE, Beitrag zur Kenntnis des Skolezits. N. Jahrb. f. Mineral., 1894, Bd. II, S. 51.

- 23. —, Über Beziehungen zwischen den Mineralien der Heulandit- und Desmingruppe. N. Jahrb. f. Mineral., 1892, Bd. I, S. 12.
- 24. —, Über Gismondin vom Hohenberg bei Bühne in Westfalen. Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss., 1889, S. 1027.
- 25. A. JOHNSEN, Die anomalen Mischkristalle. N. Jahrb. f. Mineral., 1903, Bd. II, S. 93.
- F. Zambonini, Ricerche su alcuni zeoliti. Mem. Acc. d. Lincei. Cl. sc. fis., 1905, Bd. 5, S. 344.
- 27. -, Ulteriori ricerche sulle zeoliti. Ebenda, 1906, Bd. 6, S. 102.
- 28. —, Contributo allo studio dei silicati idrati. Atti d. R. Acc. d. Scienze fis. e mat. d. Napoli, 1908, Bd. 16, S. 1.
- 29. C. DOELTER, Physikalisch-chemische Mineralogie, 1905, S. 168.
- 30. E. Sommerfeldt, Beiträge zur Kenntnis wasserhaltiger Mineralien. Habilitationsschrift, Tübingen 1902.
- 31. F. Rinne, Kupferuranit und seine Entwässerungsprodukte (Metakupferuranite). Zentralbl. f. Min., 1901, S. 618.
- 32. —, Kalkuranit und seine Entwässerungsprodukte (Metakalkuranite). Ebenda, 1901, S. 709.
- 33. —, Koenenit. Ebenda, 1902, S. 493.
- 34. —, Über die physikalisch-chemische Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Heulandit und über ein leicht zu gewinnendes, kristallisiertes Silicium-dioxyd. N. Jahrb. f. Mineral., 1896, Bd. I, S. 139.
- 35. —, Die Lockerung des Kristallgebäudes von Zeolithen unter dem Einfluß von Salzsäure. Zentralbl. f. Mineral., 1902, S. 594.
- 36. F. Cornu, Kontraktionsfiguren und regelmäßige Kontraktionsrisse beim Behandeln von Zeolithen mit Säuren. Tscherman's Min. u. petr. Mitt., 1905, Bd. 24, S. 199.
- 37. G. TSCHERMAK, Über die chemische Konstitution der Feldspate. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Kl., 1903, Bd. 112, Abt. 1, S. 355.
- 38. —, Darstellung der Orthokieselsäure durch Zersetzung natürlicher Silikate. Ebenda, 1905, Bd. 114, Abt. 1, S. 455.
- 39. —, Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate. Zeitschr. f. phys. Chem., 1905, Bd. 53, S. 349.
- 40. —, Metasilikate und Trisilikate. Sitzungsber. d. Akad. Wiss. Wien, mathem.-naturw. Kl., 1906, Bd. 115, Abt. 1, S. 217.
- 41. -, Über die Kieselsäuren. Zeitschr. f. anorg. Chem., 1909, Bd. 63, S. 230.
- —, Über das Verhalten von Hydraten und Hydrogelen in trockner Luft. Sitzungsber.
   d. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., 1912, Bd. 121, Abt. 2 b. S. 1087.
- O. Mügge, Bemerkungen und Versuche zu Tschermak's Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate. Zentralbl. f. Mineral., 1908, S. 129 u. 325.
- 44. G. Tschermak, Über die Darstellung der Kieselsäuren. Ebenda, 1908, S. 225.
- 45. J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption. Gesammelte Abhandl., 1910.
- –, Nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren. Zeitschr. f. anorg. Chem., 1908, Bd. 59, S. 225.
- 47. R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 1912, S. 148.
- O. Bütschli, Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten. Heidelberg 1900.
- F. Rinne, Baueritisierung, ein kristallographischer Abbau dunkler Glimmer. Sächs. Ges. d. Wiss. Ber. d. math.-phys. Kl., 1911, Bd. 63, S. 441.

- E. Zschimmer, Die Verwitterungsprodukte des Magnesiaglimmers. Dissert., Jena 1898.
- 51. K. GLINKA, Untersuchungen im Gebiete der Verwitterungsprozesse. Trav. soc. d. Natural. St. Pétersbourg. Sect. d. Géol. et de Minéral., 1906, S. 1.
- F. RINNE, Chabasit mit Kristallwasser, Kristallschwefelkohlenstoff, Kristall-52. kohlensäure, Kristallalkohol usw. N. Jahrb. f. Mineral., 1897, Bd. II, S. 28.
- 53. F. Grandjean, Étude optique de l'absorption des vapeurs lourdes par certaines zéolithes. Compt. rend., 1909, Bd. 149, S. 866.
- C. Schneider, Zur Kenntnis basaltischer Hornblenden. Zeitschr. f. Krist., 1891, 54. Bd. 18, S. 579.
- M. Belowsky, Über die Änderungen, welche die optischen Verhältnisse der ge-55. meinen Hornblende beim Glühen erfahren. N. Jahrb. f. Mineral., 1891, Bd. I. S. 291 und Dissert. Berlin 1892.

### Neue Mineralien.

Von

#### Arthur Schwantke,

Marburg (Hessen).

In den Literaturangaben bedeuten (wie früher) die kursiven Ziffern:

- 1 Neues Jahrbuch für Mineralogie usw.
- 2 Centralblatt für Mineralogie.
- 3 Zeitschrift für Kristallographie.
- 4 TSCHERMAK'S Mineralogische und petrographische Mitteilungen.

Allcharit. Zusammen mit dem neuen Mineral Vrbait (s. u.) von Allchar in Mazedonien fanden sich 3 Kristalle eines nadelförmigen, dem Antimonglanz sehr ähnlichen Minerals, über das zunächst nur eine kristallographische Messung vorliegt. Rhombisch, a:b:c=0,9284:1:0,6080. Beobachtete Formen b(010), m(110), n(210), u(011), z(101), p(111); prismatisch nach n. — B. Ježek, 3, 1912, 51, 275.

Arsenoferrit. Auf einer Gneisstufe aus dem Binnental neben Feldspat und sehr kleinen Quarzkriställchen 2—5 mm große dunkelbraune schon umgewandelte (in feinen Splittern rot durchscheinende, in Schliffen rot durchsichtige und in Partien verschiedener Orientierung doppelbrechende) Kristalle von regulärer Form mit matten aber ziemlich lebhaft glänzenden und meßbaren Flächen. Kombination o (111) herrschend, h (100), d (110) und ein Pyritoeder  $f = \pi$  (310). Da die (mit 0,0922 g angestellte) Analyse der Zusammensetzung FeAs<sub>2</sub> entspricht, dürfte diese schon i. J. 1881 von P. Groth nach Beobachtungen an einer Gneisstufe der Alp Lercheltiny im Binnental vorhergesagte Verbindung aus der Schwefelkiesgruppe bestätigt sein. — H. Baumhauer 3, 1912, 51, 143—145.

Ammonium carnallit. Da die künstlich dargestellte Verbindung  $\mathrm{NH_4MgCl_3\cdot 6H_2O}$  mit der entsprechenden Kaliverbindung eine isotrimorphe Mischkristallreihe bildet  $(0-15\ \mathrm{Mol.^{-0}/_{0}}\ \mathrm{NH_4}\ \mathrm{rhombisch}$ 

pseudohexagonal, 15—27 % wahrscheinlich monoklin, 27—100 % rhombisch pseudotetragonal, bei 25% und in den natürlichen Kalisalzen der Ammoniumgehalt mit dem Carnallitgehalt parallel geht, so ist eine solche isomorphe Mischung auch hier anzunehmen. — W. Biltz u. E. Marcus, Zeitschr. f. anorg. Chem., 71, 166—181. Ref., 1, 1912, II., 176—177.

Barbierit. Von Ph. Barbier wurde durch die Analyse die Existenz eines monoklinen Feldspats nachgewiesen, der nur sehr geringe Mengen Kali enthält, am reinsten in einem Feldspat von Kragerö. W. T. Schaller schlägt vor, diesen Feldspat (als das mit Orthoklas isomorphe und zu Albit dimorphe Glied der Feldspatgruppe) mit obigem Namen zu benennen. — W. T. Schaller, Amer. Journ. of Sc., 1910, II, 30, 358—359. Ref., 1, 1912, I, 19. — 3, 1912, 50, 347—348.

Chromitit. FeCrO<sub>3</sub>, reguläre metallglänzende Oktaeder sehr hart, unmagnetisch, unlöslich, in Sanden unter Željin, einem Ausläufer des Gebirges Kopaonik in Serbien. M. Z. Jovitschitsch, Sitzb. Wien. Akad. math.-naturw. Kl. 1908, 117, II b, 813—820. Ref., 4, 1912, 31, 97.

Epinatrolith, ein metamerer (bei höherer Temperatur wenig beständiger) Natrolith von Schömitz bei Karlsbad und auch in anderen Phonolithen und Basalten häufig (Salesel, Teplitzer Schloßberg, Spitzberg bei Brüx, Basalt und Tuff von Puy de Marmant, Auvergne, — St. J. Thugutt, 2, 1911, 405—411. — Ders., Compt. Rend. de la Soc. Sc. de Varsovie, 1912, V. Fasc., 1, 69—73.

Melnikowit. Ein neues stahlgraues bis schwarzes metallisches Eisensulfid, für das sich nach der einen Analyse ziemlich genau die Zusammensetzung FeS2 ergibt. Vorkommen in den miocänen Tonen des Gouv, Samara, gefunden bei Bohrungen auf artesisches Wasser auf dem Gute der Gebrüder Melnikow im Kreise Nowo-Usensk, die Aufschlüsse eines Naturgases mit hohem Stickstoffgehalt eröffneten. Wahrscheinlich entstanden aus gelartigem Eisensulfidhydrate unter Schwefelaufnahme durch Mitwirkung von Schwefelbakterien. Für die ursprüngliche Gelnatur spricht eine schalige und traubige Struktur, für den vorliegenden kristallinischen Zustand eine mikroskopisch körnige Struktur mit teilweise geradlinigen Grenzlinien. Eine labile Modifikation, die allmählich in Pyrit übergeht. Härte zwischen 2 u. 3, Gewicht ca. 4,2-4,3. Von konz. Salzsäure in der Kälte unter Entwicklung von H2S, durch verdünnte Salzsäure sowie Salpetersäure in der Wärme zersetzt, ebenso in einer 50 % igen Cyankalilösung löslich. Durch Kochen mit Wasser hydrolytisch in FeS+S gespalten. Im Kölbehen ein Sublimat von Schwefel. Das Eisen ist in zweiwertiger Form in der Verbindung enthalten. Der Nachweis des Vorkommens des Eisensulfids in ursprünglich gelartiger Form ist von Wichtigkeit

für die Bildung von FeS<sub>2</sub> in den Sedimenten besonders auch im Hinblick auf die Entstehung mancher Kieslager. — B. Doss, 1, Beil. Bd. 33, 1912, 662—713, Zeitschr. f. prakt. Geologie, 1912, 453—483.

Molengraafit. Ein Mineral in gelbbraunen Säulchen im Lujaurit der Pilandsberge nordöstlich von Rustenburg (Transvaal) von der Zusammensetzung; 28,90 SiO<sub>2</sub>, 27,70 TiO<sub>2</sub>, 3,75 Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,95 Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 2,07 FeO, 2,72 MnO, 19,00 CaO, 2,38 MgO, 10,30 Na<sub>2</sub>O, 0,60 K<sub>2</sub>O, 1,00 H<sub>2</sub>O, Summe 99,37. Monoklines Prisma mit Quer- und Längsfläche und einer vollkommenen Spaltbarkeit nach (100) (wie Astrophyllit), starke Licht- und (+) Doppelbrechung (wie Låvenit)  $\alpha = 1,735$ ,  $\gamma = 1,770$ , Pleochroismus schwächer  $c > \alpha > b$ , strohgelb bis farblos. Achsenebene (100), kleiner Achsenwinkel. Zwillinge nach (100). Leicht zu braunem Email schmelzbar, von HCl zersetzt — H. A. Brouwer, 2, 1911, 129—132.

Pilbarit. PbO.UO<sub>3</sub>.ThO<sub>2</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O. Walnußgroße ockergelbe undurchsichtige gummiartige Knollen mit Zinnstein, Tantalit u. a. in einem Quarz-Albit-Gange der Pilbara-Goldfelder, West-australien. — Simpson, Chem. News, 1910, 102, 283—284. Ref., 4, 1912, 31, 102.

Platynit, (von πλατύνειν). PbS.Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. Eisenschwarze bis stahlgraue metallglänzende unregelmäßige Tafeln, spaltbar nach dieser Fläche und undeutlich nach einem Rhomboeder R: oR = 54° 46′). Schwarzer Strich, H. 2—3, G. 7,98. Im Quarz von Falun. G. FLINK, Arkiv for Kemi, Min. och Geol., 1910, III, No. 35, 4—7. Ref., 4, 1912, 31, 102.

Preslit = Tsumebit, vgl. das Folgende.

Tsumebit (Preslit). Ein neues Mineral von der Kupfererzlagerstätte Tsumeb im Otavibezirk, Deutsch-Südwestafrika, das gleichzeitig von zwei Autoren entdeckt und beschrieben wurde. Die Übereinstimmung in den äußeren Kennzeichen, im spez. Gewicht (6,13 und 6,09) und in der chemischen Zusammensetzung beweist, daß es sich um ein und dasselbe Mineral handelt. Die eine vollkommene Analyse entspricht (nach K. Busz) etwa der Formel  $P_2O_5.5(Pb,Cu)O.8H_2O$  mit PbO:CuO=2:1.

Gruppen mit Krusten von kleinen lebhaft glänzenden smaragdgrünen Kristallen (selten bis 1 mm groß) mit krummen und geknickten Flächen und komplizierter Zwillingsbildung, mit schönen Azuritkristallen auf Zinkspat, der Bruchstücke von Dolomit verkittet. Nach den Messungen von K. Busz sind die Kristalle des Ts. monoklin, a:b:c=0,9974:1:0,8215;  $\beta$ =81°44′. Beobachtete Formen: a (100), p(11 $\overline{1}$ ), o(10 $\overline{1}$ ), d(101), n(221), s(322), r(9. 10. 4). Berechnet nach den Messungen: (100):(101)=55°30′, (101):( $\overline{1}$ 01)=78°51′, (10 $\overline{1}$ ):(11 $\overline{1}$ 1)=34°30′. Daraus berechnen sich (in Klammern die gemessenen

Winkel):  $(100):(11\overline{1}) = 62^{\circ}01'(62^{\circ}8'), (100):(322) = 42^{\circ}53'(43^{\circ}04'), (322):(\overline{111}) = 75^{\circ}05'(75^{\circ}12'), (322):(\overline{111}) = 76^{\circ}53'(76^{\circ}44'), (221):(\overline{111}) = 66^{\circ}44'(65^{\circ}40'), (221):(\overline{101}) = 41^{\circ}25'(39^{\circ}00'), (9.10.4):(\overline{101}) = 46^{\circ}36'(45^{\circ}32').$ 

Nach den Messungen von V. Rosické ist das Mineral rhombisch a:b:c=0,977:1:0,879. Beobachtete Formen c(001), p(111) d(101), e(201), n(121). Berechnet nach den Messungen (111):(1 $\overline{1}$ 1)=66°20′, (111):(11 $\overline{1}$ 1)=68°7′, daraus folgt (111):(101)=33°10′ (gem. 33°30′), (111):(11 $\overline{1}$ 1)=76°56²/₃′ (75°40), (111):(201)=37°24¹/₃′ (36°43′), (111):(121)=19°25′ (20°08′).

Rosický vermutet, daß seine Formen p c und e den Formen p (111) + n(221), a, d(101) von Busz entsprechen. Das dürfte richtig sein bezüglich der beiden letztgenannten Formen, dann entspricht die Zone a (100): d (101): o (101): a' (100) mit den Winkeln 55° 30', 78° 51', 45°39' bei Busz der Zone c (001):e, (201):d, (101):c'(001) mit den Winkeln 60°57′, 77°03′, 42°00′. Ferner würde entsprechen der Winkel  $o(10\overline{1}):p(11\overline{1}) = 34^{\circ}30'$  (Busz) dem Winkel d, (101):p(111) = 33°10' (Rosický). Der Habitus der von den beiden Autoren gemessenen Kristalle ist verschieden, bei R. taflig nach c bei B. neben den vorherrschenden a auch die anderen Formen besonders p größer entwickelt. Immerhin wird man annehmen müssen, daß auch die anderen Flächen sich entsprechen, dann müßte aber nicht n (221), sondern s (322) (B.) der Form p (I11) (R.) entsprechen. Bei R. liegen aber die Flächen n(121), p<sub>4</sub>(111), d<sub>3</sub>(101) in einer Zone, während nach B. die Flächen n(221), s(322), d(101) in eine Zone fallen. Man wird also die Resultate weiterer Untersuchungen abwarten müssen. Vielleicht ist zu hoffen, daß sich das neue Mineral auch auf anderen Stufen findet, die von Tsumeb in die Sammlungen gelangt sind, nachdem man darauf aufmerksam geworden ist.

Der Name Tsumebit hat die Priorität. K. Busz, Festschrift d. medizinisch-naturwissenschaftl. Gesellschaft in Münster, 1912, 182—185.

— V. Rosický, 3, 51, 1912, 521—526.

Vrbait. TlAs<sub>2</sub>SbS<sub>5</sub>. Kleine, meist nur bis 1 mm große Kristalle (der größte ca.  $2\times3$  mm) im Auripigment und Realgar von Allchar in Mazedonien. Rhombisch a: b: c 0,5659:1:0,4836. Formen a (100), b (010), c (001), f (035), e (021), d (041), q (112), p (111), o (331), z (131). Kristalle meist ringsum ausgebildet von doppeltem Habitus. 1. Taflig nach b mit p und a, 2. pyramidal mit p, o, q; b, a. Spaltbarkeit gut nach b. Bruch uneben, etwas muschlig, H. 3,5, G. 5,3. Farbe grauschwarz, kleinere Kristalle und frische Bruchstücke dunkelrot. Glanz halbmetallisch bis metallisch, Strich hellrot mit einem Stich in Gelbliche. — B. Ježek, 3, 1912, 51, 275, 365—378. Fr. Křehlík (chemisch), ebenda, 379—383.

Weibullit. 2PbS.Bi<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>. Stahlgraue blättrige Massen, nach 2 Richtungen deutlich bzw. weniger deutlich spaltbar. H. 3, G. 6,97. Mit Kupferkies, Magnetkies, Gold im Quarz von Falun. — G. Flink, Arkiv for Kemi, Min. och Geol., 1910, III, No. 35, 4—7. Ref., 4, 1912, 31, 102.

Unbenannt. Ein wahrscheinlich neues Vanadinat von Blei und Zink von den Gruben von Reichenbach bei Lahr. Bis 4 mm lange dünne Nadeln von gelbbrauner oder orangegelber Farbe, Strich blaßgelb. Spez. Gew. ca. 5. Monoklin a: b: c = 0,48954: 1: 0,38372.  $\beta = 60^{\circ}$  12,1'. Formen m (110), n (011), c (001). — V. DÜRRFELD, 3, 1912, 51, 278—279.

Ein Sulfarsenit von Blei aus dem Binnental, mit Rathit. Triklin, a:b:c=0,9787:1:1,1575,  $\alpha=116^{\circ}$  53  $^{1}/_{2}$ ',  $\beta=85^{\circ}$  12',  $\gamma=113^{\circ}$  44 $^{1}/_{2}$ '. Etwa 21 Formen, die wichtigsten (100), (010), (001), (110), (111), (111). — R. H. Solly und G. F. H. Smith. Londoner mineralog.

Gesellschaft 23. I. 1912, Ref., 2, 1912, 159.

Ein neues chromhaltiges Magnesiumhydroxycarbonat von der Zusammensetzung  $2\,\mathrm{Mg\,CO_3} \cdot 5\,\mathrm{Mg\,(OH)_2}\,2\,\mathrm{Cr\,(OH)_3} \cdot 4\,\mathrm{H_2O}$ . Bildet ein Gestein von lila Farbe, das fast ganz aus dem neuen schuppigen glimmerähnlichen an Lepidolith erinnernden Mineral besteht, mit Körnern von Serpentin und Chromit. Mit Serpentin von Dundas an der Westküste Tasmaniens. — Laura Hezner, 2, 1912, 569—571.

## 5. Petrographie.

## Die Systematik der Eruptivgesteine.

Erster Teil.

Von

L. Milch, Greifswald.

(Einleitung; die Nachwirkung der alten Geognosie, die Bedeutung des geologischen Auftretens, der Struktur und der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine für die Systematik.)

Die Geschichte der systematischen Nomenklatur einer Wissenschaft hat insofern einige Wichtigkeit, als die Reihenfolge der herrschenden Meinungen sich darin abspiegelt.

A. v. Humboldt, Kosmos, Bd. IV, 1858, S. 618.

Der im Auftrage des Vorstandes der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft unternommene Versuch, den Stand der Systematik der Eruptivgesteine darzustellen, kann nicht einen Vergleich der verschiedenen, die Eruptivgesteine gliedernden Systeme enthalten: nicht die Systeme selbst sind Gegenstand der Untersuchung, sondern die Grundsätze, nach denen die Systeme aufgebaut sind. Eine Nebeneinanderstellung der Systeme müßte im wesentlichen auf eine ermüdende Folge von Tabellen hinauskommen, die noch umständlicher Erklärungen bedürften, da sich die Bedeutung zahlreicher Gesteinsnamen bei verschiedenen Verfassern nicht immer deckt, und eine historische Darstellung der Systeme erübrigt sich, auch wenn man von der Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum absehen wollte, da eine Übersicht über die Entwicklung der verschiedenen Systeme bereits vorhanden ist: der bekannten amerikanischen "Quantitative Classification of Igneous Rocks" schickt W. Cross, gestützt auf die kürzeren oder

190 L. Milch.

umfangreicheren historischen Überblicke in den älteren Lehr- und Handbüchern, sowie auf Abhandlungen von K. A. Lossen, Vogelsang, J. Roth und anderen, "An Introductory Review of the Development of Systematic Petrography in the Nineteenth Century" voraus (Chicago, 1903, p. 1—94), der sich allerdings nicht nur auf die Eruptivgesteine, sondern auf die gesamte Gesteinswelt bezieht.

Bestimmte Gesteinsarten sind den Geologen schon längst bekannt gewesen, und die Nennung ihrer Namen löst auch heute in jedem, der mit diesen Gebilden zu tun hat, bestimmte und gleichmäßige Vorstellungen aus; dem Außenstehenden mag es daher befremdlich erscheinen, daß eine systematische Anordnung an sich wohlbekannter Körper zu grundsätzlichen Meinungsverschiedenheiten führen kann. Zieht man zum Vergleich andere Gebiete naturwissenschaftlicher Forschung heran, so findet man bei diesen zwei sich durchaus verschieden verhaltende Gruppen, deren Systematik keinerlei Beziehungen zueinander aufweist; aber bei keiner bestehen grundsätzliche Schwierigkeiten, wie in der Gesteinskunde. Bei der einen Gruppe, bei deren Gliedern man von einem natürlichen System sprechen kann, den belebten Wesen, steht das phylogenetische Moment als Grundlage der Einteilung fest, - Meinungsverschiedenheiten sind nur im einzelnen möglich, nämlich über die Größe der Divergenz stammesgeschichtlich zusammenhängender Formenkreise, aber darüber, daß alle Formen nach der Verwandtschaft geordnet werden müssen, kann irgendein Zweifel nicht bestehen. Bei einer zweiten Gruppe, den chemisch und physikalisch homogenen, anorganischen Körpern, ist zwar die Bedeutung des periodischen Systems der Elemente als natürliches Prinzip unbestreitbar, aber es schimmert mehr im einzelnen bei den Verbindungen durch und kommt herrschend nur in kleinen zusammengehörigen Abteilungen zur Geltung, so daß es beispielsweise unmöglich ist, das ganze System der speziellen Mineralogie auf dieser Grundlage aufzubauen. Um bei diesem nächstliegenden Beispiel, der speziellen Mineralogie, zu bleiben, so kommt, wie eben erwähnt, das periodische System zwar nur bei kleinen Gruppen, die durch Isomorphie, Morphotropie und katamere Eutropie zusammengehalten werden, zur Herrschaft. aber gerade auf diese kleinen Abteilungen beschränkt sich wesentlich auch das systematische Interesse - die weitere Zusammenfassung dieser kleinen Gruppen nach chemischen Grundsätzen, nicht nach mineralogischen Eigenschaften, zu größeren Gruppen und die Vereinigung dieser zu Klassen bringt keinerlei grundsätzliche Anschauungen oder Beziehungen zur Geltung. Ob man von diesen großen Klassen die Sulfide vor oder nach den Oxyden, die Silikate vor oder nach den Sulfaten anordnet, ist gleichgültig, und wird tatsächlich verschieden gemacht, ohne daß ein Streit darüber denkbar wäre - nur

ob das eine oder andere für die Übersicht bequemer sei, könnte möglicherweise erörtert werden, würde aber immer Ansichtssache bleiben. Selbst eine Umstellung einer Mineralgruppe, die man beispielsweise bisher als Orthosilikat betrachtet hat und die man jetzt lieber als basisches Metasilikat auffaßt, hat nur für die Stellung der Gruppe selbst, nicht für das System Bedeutung. Bei Gesteinen besteht nun keine Beziehung, die, wie der Begriff der Verwandtschaft in der belebten Welt, unbedingt und selbstverständlich einem natürlichen System zugrunde gelegt werden kann und muß, andererseits kann und will sich der menschliche Geist hier mit einer Nebeneinanderstellung kleiner zusammengehöriger und dann nach irgendeinem Gesichtspunkt zu größeren Verbänden vereinigter Gruppen nicht begnügen, während bei den Mineralen das systematische Bedürfnis durch diese Art der Anordnung vollkommen befriedigt ist. Die Hauptschwierigkeit liegt somit, wie ausdrücklich hervorgehoben werden muß, nicht in mangelndem Wissen von dem Wesen der Gesteine, sondern in der Natur der Gesteine selbst; zu ihr gesellen sich, wie eine nähere Betrachtung zeigt, andere, mehr untergeordnete Hemmungen, die in der Entwicklung der Gesteinslehre ihren Grund haben.

Als wichtigste Eigenschaft der Gesteine gilt heute die Stellung, die sie in der festen Erdrinde einnehmen; die Haupteinteilung der Gesamtheit der Gesteine beruht demgemäß auf geologischen Grundsätzen und gliedert die Gesteine nach den geologischen Vorgängen, durch die sie entstanden Dieser heute unbestrittene und unbestreitbar erscheinende Grundsatz ist wohl zum erstenmal vor einem halben Jahrhundert von H. COQUAND in seinem von seiner Zeit und der Nachwelt offenbar viel zu wenig gewürdigten Traité des Roches, considerées au point de vue de leur origine, de leur gisement et de leurs applications à la Géologie et à l'Industrie (Paris und Besançon 1857) in voller Schärfe durchgeführt worden. Wenige Jahre später gründete B. von Cotta (1862) in der zweiten Auflage seiner Gesteinslehre sein petrographisches System auf den gleichen Gedanken; trotzdem gelangte er erst viel später durch K. A. Lossen's Aufsatz "Über die Anforderungen der Geologie an die petrographische Systematik" (1883) und für die Eruptivgesteine wohl erst durch die zweite Auflage von H. Rosen-Busch's Physiographie der massigen Gesteine (1887) zur allgemeinen Anerkennung. Wie schwer es aber ist, einen scheinbar so einfachen Grundsatz systematisch durchzuführen, oder richtiger, welche Schwierigkeiten, die in dem Wesen der Gesteine selbst ihren Grund haben, sich einer logischen systematischen Gliederung entgegenstellen, zeigt sich schon hier und zwar bei der geologisch-genetisch am leichtesten abzugrenzenden Gruppe, den Eruptivgesteinen: betrachtet man als maßgebend für die Zurechnung zu dieser Gruppe die Entstehung aus Schmelzfluß, so sind die vulkanischen Tuffe Eruptivgesteine, geht man von den durch die Entstehungsweise bedingten charakteristischen Lagerungsverhältnissen aus, so gehören die Tuffe zu den klastischen Sedimenten.

Wenn nun auch der Einteilung der Gesteine in Hauptgruppen geologische Gesichtspunkte zugrunde liegen, so ist hiermit keineswegs die Notwendigkeit erwiesen, daß die weitere Einteilung der voneinander unabhängigen Hauptgruppen - im folgenden ist immer nur von Eruptivgesteinen die Rede - wieder nach geologischen Gesichtspunkten erfolgen muß: auch die Haupteinteilung auf geologischer Grundlage konnte erst durchdringen, nachdem die Beobachtung gelehrt hatte, daß die auf verschiedenem Wege entstandenen Gesteine in wichtigen Eigenschaften voneinander abweichen und nach diesen Eigenschaften von einander sicher zu unterscheiden sind. Da die Eruptivgesteine sich aus verschiedenen Mineralindividuen (ohne oder mit amorpher Substanz: Glas) aufbauen, sind die wichtigsten direkt feststellbaren Eigenschaften die Natur der Komponenten und ihr Mengenverhältnis im Gestein einerseits, die Art und Weise des Gefüges dieser Komponenten andererseits. Aus der chemischen Natur und dem Mengenverhältnis der Gemengteile läßt sich, falls beides genau bekannt ist. die chemische Zusammensetzung des Gemenges berechnen, die im allgemeinen bequemer und jedenfalls sicherer durch die Bauschanalyse gefunden wird - von der chemischen Zusammensetzung ist umgekehrt wieder der Mineralbestand des Gesteins abhängig.

Die für ein System der Eruptivgesteine zur Verfügung stehenden Gesichtspunkte sind somit:

die geologische Stellung,

die Struktur,

der Mineralbestand,

die chemische Zusammensetzung;

jeder Versuch, ein System zu begründen, muß sich über die zwischen den verschiedenen Eigenschaften eines Gesteins bestehenden Zusammenhänge klar werden und sich weiter, da nicht alle gleichmäßig berücksichtigt werden können, für einen oder mehrere, den anderen überzuordnende Eigenschaften und Zusammenhänge entscheiden.

Zu diesen im Wesen der Gesteine liegenden Verhältnissen hat sich bisher mit einer einzigen Ausnahme, der neuen amerikanischen "Quantitative Classification", regelmäßig, sobald es sich um den Aufbau eines Systems handelte, eine Anzahl von Begriffen gesellt, die im Laufe der Entwicklung wohl mehr oder weniger ihre Bedeutung geändert haben, aber doch einen im wesentlichen bestimmbaren Sinn besitzen, die alten Gesteinsfamilien. Jeder, der ein System baut, verändert und verschiebt ihre Bedeutung ein wenig, er schafft, wenn nötig, neue, vereinigt oder spaltet alte, ist aber in jedem Fall gezwungen, mit diesen historischen Begriffen zu rechnen und sie in sein System einzuordnen. Hierdurch wird der Zusammenhang mit der Vergangenheit gewahrt und die Unterschiede der verschiedenen Systeme treten klar zutage; allerdings decken sich, wie oben erwähnt, die gleich benannten Gesteinsfamilien nicht immer.

So schwierig schon diese Verhältnisse den Aufbau eines Systems gestalten, so liegt jedoch — darüber muß man sich zuerst klar werden — das Haupthindernis für die Systematik nicht ausschließlich, nicht einmal vorwiegend, in den Gesichtspunkten, die für die Aufstellung der großen Gruppen maßgebend sind; gerade die im System zu unterst stehenden Begriffe, Individuum und Art, bieten in der Gesteinskunde Schwierigkeiten, die allen anderen Wissensgebieten fremd sind.

Ein Kristall ist durch seine gesetzmäßige Gestalt, ein Korn einer kristallisierten Substanz in einem Aggregat durch seine chemische Zusammensetzung und seine physikalischen Eigenschaften als Einheit der Umwelt gegenüber gekennzeichnet; eine Pflanze oder ein Tier erweist sich trotz der durchgreifenden Verschiedenheit seiner Teile durch Entwicklung und Lebensfunktionen als ein Individuum im strengen Sinne des Wortes, als eine auf Kooperation der Teile beruhende Einheit. Ein Gestein ist (nach Rosenbusch) ein geologisch selbständiger Teil der festen Erdrinde und muß als solcher "gleichzeitig den folgenden drei Bedingungen genügen:

1. er muß in seiner Abgrenzung von den umgebenden Massen deutlich erkennen lassen, daß er seine Entstehung einem eigenen und gesonderten geologischen Vorgang verdankt;

2. er muß stofflich nicht unmittelbar von den umgebenden Massen

ableitbar sein;

3. die Natur der ihn aufbauenden Substanzen (mineralische Zusammensetzung), die Art ihrer Verbindung untereinander (Struktur) und der von ihm eingenommene Raum (geologische Erscheinungsform) müssen in ursächlicher Beziehung zu dem geologischen Vorgang stehen, dem er seine Entstehung verdankt."

Wieder liegen hier die Bedingungen für die Eruptivgesteine am günstigsten, und doch zeigen sich sofort fast unüberwindliche Schwierigkeiten. Ein geologischer Vorgang, beispielsweise eine gewaltige Intrusion vollzieht sich nicht auf einmal; sind Nachschübe selbständige Gesteine oder Teile eines Individuums? Bei jeder größeren Intrusion

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

194 L. Мисн.

müssen Nachschübe stattgefunden haben; betrachtet man sie als selbständige Individuen, so zerreißt man die geologische Einheit des ganzen Massivs, gibt der Hauptmasse geologisch unmögliche Grenzen und kommt schließlich zu dem Widersinn, daß man dort, wo die Nachschübe deutlich erkennbar sind, eine Mehrzahl von Individuen annimmt, während man bei anderen Massiven, in denen die Nachschübe von der Hauptmasse nicht genügend abweichen, um mit Sicherheit als solche erkannt zu werden, das ganze Massiv als eine Einheit betrachtet. Umgekehrt besteht bekanntlich vielfach ein geologisch es Gesteinsindividuum aus stofflich mehr oder weniger verschiedenen Teilen, die bisweilen so weit voneinander abweichen, daß eine petrographische Zusammenfassung ganz unmöglich ist — der Begriff: Gesteinsindividuum ist also ein anderer, je nachdem man die zu seiner Entstehung führenden Vorgänge oder die stoffliche Zusammensetzung zugrunde legt.

Ist es aber schon schwer, den Begriff "Individuum" für Gesteine festzustellen, so häufen sich die Schwierigkeiten bei dem Versuche, die Zusammenfassung mehrerer Individuen zu dem niedrigsten Grade des Systems, der etwa der "Spezies" der Mineralogie, oder der "Art" der Biologie entspricht, logisch zu begründen. Die Schwierigkeiten, die durch die Variabilität der organischen "Art" für die Systematik sich ergeben könnten, werden durch die Notwendigkeit der Abstammung von gleichen Eltern und die entsprechende Entwicklung beseitigt — jedes geologische Gesteinsindividuum entsteht selbständig unter den nur für dieses Individuum geltenden Bedingungen, die für verschiedene Individuen wohl in größerem oder geringerem Grade ähnlich, aber nicht völlig gleich sein können. Die zu einer mineralogischen Spezies gehörenden Individuen sind stofflich zwar nicht unbedingt gleich, aber die Abweichungen sind entweder für die chemische Formel unerheblich. oder bewegen sich, wie bei den Gliedern morphotroper Reihen, gesetzmäßig in ganz bestimmtem Sinne - Gesteinsindividuen, die in jedem System unbedingt zusammengefaßt werden müssen, wenn überhaupt eine Anordnung getroffen werden soll, weichen unter Umständen stofflich in durchaus verschiedenen Richtungen voneinander ab, ganz abgesehen davon, daß niemals die Zusammensetzung eines ganzen Individuums, sondern immer nur die von Teilen des weder chemisch noch mineralogisch homogenen Gesteins bekannt sein kann.

Ein System, das sich den natürlichen Verhältnissen nähern will, muß somit vielfach auf scharfe Grenzen verzichten und der Einordnung einen gewissen Spielraum lassen; die gleiche Dehnbarkeit wird durch die Notwendigkeit bedingt, ein Gestein für seine systematische

Stellung nicht nach einer Eigenschaft, sondern nach mehreren, voneinander mehr oder weniger unabhängigen auffassen und beurteilen zu müssen. Dieser notwendigen Biegsamkeit tragen die weitaus meisten Systeme absichtlich oder unabsichtlich Rechnung.

#### I. Die alten Gesteinsfamilien.

Im nachfolgenden soll der Versuch gemacht werden, die Wirkung zu ermitteln, die den oben erwähnten, für die Aufstellung eines Systems möglichen Gesichtspunkten in den verschiedenen Klassifikationsversuchen zukommt, und zwar muß die Untersuchung beginnen mit den Begriffen, die schon den ältesten petrographischen Systemen gewissermaßen als Rohstoff vorlagen, den alten "geognostisch" unterschiedenen "Gebirgsarten".

In Betracht kommen wesentlich die Begriffe, die schon A. G. WERNER in seine Abhandlung "Kurze Klassifikationen und Beschreibung der verschiedenen Gebürgsarten" (Dresden 1787) aus der älteren Literatur übernommen hat: von Eruptivgesteinen besonders Granit. Porphyr, Basalt, Mandelstein und zum Teil auch Gneis. Eine ähnliche Rolle wie diese übernommenen spielen für die späteren Systeme die von Werner neu eingeführten Begriffe Grünstein. Ächtvulkanische wie auch Pseudovulkanische Gebirgsarten sowie aus dem Jahre 1788 der Begriff Syenit. Später folgten durch L. von Buch der Begriff Gabbro (1810), durch Brongniart Melaphyr (1813) und Diabas (1823), durch Haüy die Namen Trachyt und Diorit (1822). Ihre Zahl ist nicht groß, aber ihre Wirkung ist noch bis in die Gegenwart zu spüren, da gerade sie zu Bezeichnungen für ganze Gesteinsklassen wurden, und da die Stellung. die sie in einem System einnehmen, ebenso wie die Schwierigkeiten. die sie der Einreihung bereiten, für das System charakteristisch ist. Die Namen sind, der wissenschaftlichen Stellung der Verfasser entsprechend, von ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus gegeben: teils beziehen sie sich auf das geologische Auftreten und die mineralogische Zusammensetzung (Granit), bisweilen mit Hinzutreten des Strukturbegriffs (Porphyr), teils beruhen sie auf rein mineralogischer Grundlage (Diorit), teils wird der unbewußt wohl überall mitwirkende Habitusbegriff mitbestimmend neben der mineralogischen Zusammensetzung (Trachyt) oder sogar allein maßgebend (Basalt, Melaphyr). Jedes neue System mußte diese auf verschiedener Grundlage beruhenden Begriffe, die im Laufe der Entwicklung durch die Erfahrung teils erweitert, teils eingeengt wurden, unter einheitliche Gesichtspunkte zwingen und somit notgedrungen, oft ohne daß der Vorgang dem Verfasser völlig klar wurde, ihre Bedeutung mehr oder weniger verschieben. Andererseits

196 L. Milch.

bewirkte das Festhalten an Gruppen, die von ganz verschiedenen Standpunkten aus aufgestellt waren, daß selbst in Systemen, die grundsätzlich nur bestimmte Einteilungsprinzipien zur Geltung bringen wollten, auch die übrigen nicht ganz ausgeschaltet werden konnten.

# II. Die geologischen Verhältnisse als Grundlagen petrographischer Systeme.

Folgende geologische Gesichtspunkte sind bisher für die systematische Anordnung der Eruptivgesteine verwertet worden:

1. das geologische Alter,

2. das geologische Auftreten, die Entstehungsweise wesentlich des Gesteins als Gesamtheit, aber auch die der Gesteinskomponenten, die sich nicht in allen Systemen mit derjenigen des Gesteins deckt.

#### 1. Das geologische Alter.

a) Das geologische Alter der Erstarrungsgesteine.

Eine Einteilung der Gesteine nach dem geologischen Alter charakterisiert bekanntlich das System A. G. Werner's (Kurze Klassifikation und Beschreibung der verschiedenen Gebürgsarten, Dresden 1787); in den Systemen der Gegenwart kommt es direkt wohl von allen möglichen Gesichtspunkten am wenigsten in Betracht. Im letzten Grunde war aber Werner's Einteilung gleichzeitig eine genetische: "alle Gebürgsarten lassen sich, in Rücksicht auf die Natur und Entstehung der Gebürge, die sie ausmachen, unter vier Hauptabteilungen bringen" (S. 5), die den von ihm angenommenen vier Perioden der Erdgeschichte entsprechen; die Gesteine sind verschieden wegen des jeder Periode eigentümlichen Zustandes der Erde. Das Wort "uranfänglich" für die seiner Auffassung nach durch ihr höchstes Alter bezeichneten Gesteine führt er ein, weil es "den Vorzug hat, daß es ebenso, wie die Benennung der übrigen drey Hauptarten, sich auf die Entstehung dieser Hauptart bezieht" (S. 6).

Der Nachweis, daß die Werner'sche Voraussetzung unrichtig ist, hatte für die Systematik der Gesteine verhängnisvolle Folgen; er führte verhältnismäßig schnell zu einer grundsätzlichen Ausschaltung der Geologie aus dem petrographischen System, nicht nur seitens der Mineralogen: die Schwierigkeiten, die das Werner'sche Prinzip durch die Trennung gleichartiger und die Vereinigung verschiedener Gebilde mit sich brachte, waren so groß, daß bald auch die Geologen sich gegen eine "geognostische" und für eine mineralogische Klassifikation er-

klärten. So schrieb A. v. Humboldt: "Eine rein oryktognostische Methode, die Gebirgs-Gesteine ausschließlich betrachtend nach dem Übereinstimmenden ihres Bestandes, ist die wahrhafte Klassifikationsweise; sie führt zu wichtigen Ergebnissen über das Beständige in der Verbindung, im Zusammenseyn gewisser Mineralien" (Geognost. Versuch S. 13, citiert nach K. C. v. Leonhard, Charakteristik der Felsarten, S. 39), und noch die zweite Auflage der Geologie von K. F. Naumann (Bd. I, 1858) berücksichtigt trotz ihrer grundlegenden Einteilung der Petrographie und trotz ihrer ausführlichen Besprechung der Petrogenie in der "Synopsis der Gesteine" grundsätzlich keinerlei geologische Beziehungen.

Eine vollständige Ausschaltung der geologischen Verhältnisse war allerdings schon dadurch unmöglich, daß, wie oben ausgeführt wurde, alle Systeme mit den alten Gesteinsgruppen arbeiten mußten, deren für die Gruppe charakteristischer Habitus vielfach der Ausdruck der Entstehungsweise (Granit - Porphyr) oder des geologischen Alters (Melaphyr — Basalt) ist. Die mit dem geologischen Alter tatsächlich oder angeblich in Zusammenhang stehenden Eigenschaften waren es, die lange nach A. G. Werner wieder die Mitwirkung der Geologie an der petrographischen Systematik herbeiführten: die Tatsache, daß in Mitteleuropa mesozoische Eruptivgesteine fast gänzlich fehlen, machte mit fortschreitender Erfahrung den Unterschied zwischen "alten" und "jungen" Eruptivgesteinen so auffällig, ließ ihren Habitus in der Regel so verschieden erscheinen, daß sich die Einteilung in zwei durch das Alter verschiedene Gruppen wie von selbst ergab - sie bedurfte offenbar, wie beispielsweise ihre Einführung in die Systematik von JUSTUS ROTH (Die Gesteinsanalysen in tabellarischer Übersicht, Berlin 1861. S. LI) zeigt, als selbstverständlich gar keiner besonderen Erläuterung.

Und wie diese Einteilung nach dem Alter zunächst als selbstverständlich hingenommen wurde, so konnte sie sich auch später trotz richtiger Erkenntnis der an sich geringen Bedeutung des Alters für das Wesen der Erstarrungsgesteine überraschend lange behaupten. Zwar schreibt F. Zirkel schon 1866: "Mit mehr oder weniger bewüßter Absicht hat man diese Unterschiede im geologischen Alter bei gewissen Gesteinen zum Grunde ihrer Abtrennung von denjenigen benutzt, welche mineralogisch gleich oder höchst ähnlich zusammengesetzt sind; die jüngeren während oder nach der Tertiärformation zur Ablagerung gekommenen körnigen Eruptivgesteine hat man samt und sonders auf Grund dieser Altersbeziehungen mit anderen Namen belegt, als die verwandten ältern Gesteine" (Petrographie Bd. I S. 446) — und doch stellt auch er den tertiären und jüngeren Ergußgesteinen, seinen jungeruptiven Gesteinen, alle

198 L. Milch.

prätertiären Erstarrungsgesteine als alteruptive Gesteine gegenüber. Selbst die Einführung des Mikroskopes in das Gesteinsstudium änderte zunächst nichts an diesen zwei Hauptgruppen: in der ersten Auflage seiner Mikroskopischen Physiographie bezeichnet H. Rosenbusch die Berücksichtigung des geologischen Alters für das System der Erstarrungsgesteine als "eine althergebrachte und wohlbegründete Gewohnheit" (Bd. II S. 4. 1877) und teilt demgemäß jede seiner Gruppen in ältere und jüngere, so daß beispielsweise die quarzhaltigen Gesteine mit orthotomen Feldspaten in die Familien der Granite, des Quarzporphyrs, des Felsitpechsteins als ältere, die Familien der Liparite und der sauren Gläser als jüngere Glieder dieser Gruppe zerlegt werden. Die gleiche Zweiteilung in "Ältere (vortertiäre) Gesteine" und "Jüngere Gesteine" (tertiär und rezent) weist auch die bekannte, Rosenbusch's Aufsatz "Über das Wesen der körnigen und porphyrischen Struktur bei Massengesteinen" begleitende Tabelle (Neues Jahrbuch f. Min., Bd. II, S. 1 ff., 1882) auf. Am längsten hat sich diese ausschließlich auf das Alter begründete Zweiteilung der Erstarrungsgesteine bei J. Roth erhalten (vgl. die Einteilung der Erstarrungsgesteine, seiner "Plutonischen" Gesteine, in der Chemischen Geologie, Bd. II, S. 42, 1887); noch in seiner letzten Abhandlung findet sich der Satz: "In erster Linie muß bei der Namengebung das geologische Alter, erst in zweiter die mineralogische und chemische Beschaffenheit entscheiden" (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., Bd. 43, S. 2, 1891).

Eine theoretisch noch stärkere Betonung des geologischen Alters in Verbindung mit Vorstellungen, die sich gewissermaßen an A. G. Werner anschließen, findet sich maßgebend in F. v. Richthofen's "Principles of the Natural System of Volcanic Rocks" (Mem. pres. to the Californ. Acad. of Sc., Bd. I, S. 19 ff., 1868): er unterscheidet die granitischen, porphyrischen und vulkanischen Gesteine als drei Klassen und kommt zu dem Ergebnis, "that the three great classes of eruptive rocks are geologically separated and represent three successive and distinct phases of the manifestation of subterranean agencies" (citiert nach W. Cross, Petrographical Review S. 38).

Ähnliche Versuche hatte schon 1866 F. Zirkel auf Grund der bisherigen Erfahrungen bekämpft; gegen eine Zerlegung der "alteruptiven" Gesteine in wesentlich körnige altplutonische und in porphyrische mittelplutonische (mesoplutonische) macht er in erster Linie geltend, "daß so zahlreiche Übergänge und enge Verknüpfungen der körnigen und der porphyrischen Gesteine vorliegen, Erscheinungen, welche auf eine gleichzeitige Ablagerung des Materials schließen lassen" (Petrographie, Bd. I, S. 448, 449).

#### b) Das geologische Alter der Ergußgesteine.

Nachdem man erkannt hatte, daß Struktur und geologisches Auftreten der Gesteine vom Alter völlig unabhängig sind, konnte eine Berücksichtigung des geologischen Alters nur bei den porphyrisch struierten resp. den Ergußgesteinen in Frage kommen. Bevor diese Zweiteilung durchgedrungen war, hatte H. Vogelsang schon 1872 in einem weder nach seiner tatsächlichen Bedeutung noch nach seinem historischen Verdienst bisher ausreichend berücksichtigten Aufsatz "Über die Systematik der Gesteinslehre und die Einteilung der gemengten Silikatgesteine" (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., Bd. 24, S. 507 ff.) sich mit großer Schärfe gegen jede stärkere Betonung des geologischen Alters für die Klassifikation der Eruptivgesteine ausgesprochen (S. 515 ff.). "Will man einem jüngeren Quarzporphyr "Rhyolith" oder einen älteren Basalt "Melaphyr" nennen, so ist damit an Kürze gewonnen; aber man muß wissen, wieviel oder wiewenig mit den neuen Namen gesagt ist; man muß die Gesteine substantiell als ziemlich gleichartig auffassen, und sie koordiniert demselben Typus unterordnen, nicht aber als fernstehende Geschlechter möglichst weit auseinander reißen" (S. 519, 520)1). In vollem Gegensatz hierzu tritt K. A. Lossen, allerdings ohne für seine Auffassung Anhänger

<sup>1)</sup> Ein Jahr früher hatte S. Allfort im Geological Magazine, Bd. 8, S. 249 die Wesenseinheit karbonischer und tertiärer basischer Eruptivgesteine erkannt und ihre Vereinigung im System gefordert; da er aber auch in der zusammenfassenden Abhandlung von 1874 (On the Mikroskopic Structure and Composition of British Carboniferous Dolerites, Quarterly Journ. of the Geol. Soc., Bd. 30, S. 529 ff.) es nur für diese basischen Gesteine als unvermeidliche Notwendigkeit ausspricht, "that eruptive rocks of very widely separated geological periods have been formed of precisely similar substances, under like conditions, and that they should, in accordance with sound principles of classification, be placed in one group" (S. 566), so geht die Vogelsang'sche Forderung von 1872 mithin entschieden weiter. Wenn daher (nach W. Cross, Petrographical Review, l. c. 57) "Allport considered it premature to suggest any great changes either in classification or nomenclature", so gilt dies von Vogelsangerst recht.

Für die Zickzackwege, die eine richtige Erkenntnis oft vor ihrem endgültigen Durchdringen einschlägt, ist die Tatsache bezeichnend, daß F. Zirkel (1873) in seiner "Mikroskopischen Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine" sich den Vogelsang-Allport'schen Forderungen ausdrücklich anschließt. "Es wäre zu wünschen, daß diejenigen Gesteine, welchen identische mineralogische Zusammensetzung und in den Hauptzügen übereinstimmende Struktur eigen ist, auch nur einen einzigen gleichen Namen besitzen. Altersverschiedenheiten, welche gewisse kleine Modifikationen bedingen, können alsdann durch Adjektion ausgedrückt werden... Wir sprechen von karbonischem und tertiärem Kalkstein und Sandstein, weshalb nicht auch von karbonischem und tertiärem Basalt oder Diabas?" (S. 291, 292). In seiner großen Petrographie weist F. Zirkel jedoch 20 Jahre später dem Alter für die Klassifikation eine recht bedeutende Rolle zu, und erst die letzten Jahre haben die deutschen Systeme endgültig von einer Überschätzung des Alters der Gesteine befreit.

200 L. Milch.

zu finden, für eine noch schärfere Hervorhebung des Alters der Ergußgesteine ein: er unterscheidet für seine Rhyotaxite, "welche durch versteinerungsführende Tuffe mit ganz bestimmten Sedimentformationen verknüpft sind,... mindestens drei zeitlich verschiedene Eruptionsreihen; die Paläo-Porphyr (P-Keratophyr)-Diabas-Reihe, die Meso-Porphyr-Melaphyr-Reihe und die Trachyt-Basalt-Reihe" (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. Bd. 38, 924, 925, 1886).

Die scharfe Betonung des Alters für die Systematik der Eruptivgesteine durch einen der Führer der neueren Petrographie überrascht um so mehr, als zu der gleichen Zeit die deutsche Petrographie in immer stärkerem Maße die Erfahrung machte, daß tatsächlich die Unterschiede zwischen alten und jungen Ergußgesteinen wesentlich sekundär seien — das Anwachsen dieser Überzeugung bis zu der Erkenntnis, daß die altvulkanischen und jungvulkanischen Gesteine vereinigt werden müssen, läßt sich in den Vorreden und den Ausführungen im Text in Rosenbusch's Physiographie der massigen Gesteine von der zweiten Auflage (1887) an deutlich verfolgen — das Vorgehen Lossen's erklärt sich aus seiner Auffassung des Verhältnisses der Petrographie zur Geologie<sup>1</sup>).

Für die stets zunehmende Ausdehnung der Erkenntnis von der grundsätzlichen Übereinstimmung älterer und neuerer Gesteine zu der in Frage kommenden Zeit spricht nach Rosenbusch die "Tatsache, daß es keinem Geologen eingefallen ist, den paläovulkanischen Phonolithen, Leucittephriten usw. einen eigenen Namen zu geben" (Physiographie, Bd. II, 2, S. 724, 1908); jetzt hält er "die Zeit für reif zur Vereinigung der paläo- und neovulkanischen Ergußgesteine" (Bd. II, 1, S. 6, 1907). Diese Erkenntnis ist die Hauptsache; für die Systematik unerheblich ist es, ob man von den beiden auf das verschiedene Alter der Ergußtypen des gleichen Magmas begründeten Namen den einen fallen läßt, oder ihn als Habitus- und

<sup>1)</sup> Lossen spricht an der angegebenen Stelle "von der Petrographie als einer geologischen Teildisziplin, die stets nach ihrem geologischen Zweck und ihrer praktischen geologischen Verwertbarkeit, ganz speziell auch für die geologische Kartographie beurteilt werden wird"; in diesem Sinne nennt er auch seinen bekannten Aufsatz zur Systematik "Über die Anforderungen der Geologie an die petrographische Systematik" (1884). Derartige "Anforderungen" sind wohl zum letztenmal auf dem Internationalen Geologenkongreß in Petersburg (1897) von seiten der Geologen gestellt, von den anwesenden Petrographen unter Führung von Zirkeltund Brokeger aber einmütig und endgültig zurückgewiesen worden. Auch die Bestrebungen, ein vereinfachtes, auf makroskopisch wahrnehmbare Eigenschaften begründetes System für den Feldgeologen einzuführen, müssen der Natur der Sache nach erfolglos bleiben, wie der sehr interessante Versuch der Verfasser der "Quantitative Classification", hierzu die alten geognostischen Gesteinsnamen in ihrer ursprünglichen Bedeutung zu verwenden, ganz deutlich erkennen läßt (Rock names for general field use, l. c. 180 ff.).

Altersbezeichnung als Synonym beibehält, oder die Zusammenfassung von einer späteren einheitlichen Nomenklatur erwartet — als Einteilungsprinzip für Eruptivgesteine hat das geologische Alter jede Bedeutung verloren. Theoretisch wäre es ja an sich nicht unmöglich, daß Ergußgesteine verschiedener geologischer Epochen stofflich etwa infolge ihrer Herkunft aus verschieden tiefen Teilen des Inneren, strukturell vielleicht wegen abweichender Beschaffenheit der Lufthülle gewisse Unterschiede aufweisen könnten 1); tatsächlich sind aber derartige primäre Verschiedenheiten niemals nachgewiesen worden, und wirklich beobachtete Unterschiede ließen sich stets als sekundär erkennen und auf den Erhaltungszustand zurückführen.

Mit dieser Auffassung stehen die Ausführungen F. Zirkel's in der zweiten Auflage seines Lehrbuches der Petrographie, der horizontale Strich, mit dem er in seiner Tabelle auf S. 834 und 835 des ersten Bandes die vortertiären von den tertiären und posttertiären Effusivgesteinen trennt, nur scheinbar im Widerspruch: "Gerade je mehr zugegeben wird, daß die älteren Effusivgesteine im Gegensatz zu den jüngeren viele umbildenden Prozesse an sich erfahren haben, desto mehr sollte diese Tatsache der Trennung das Wort reden. Hat man die Wahl zwischen zwei bestehenden Bezeichnungen, von denen die eine im ganz verallgemeinerten Sinne gelten soll (z. B. Rhyolithe in der Bedeutung: Quarzporphyr und Rhyolith), die andere auf Grund des Sprachgebrauchs auch noch zum Glück das geologische Alter und den Erhaltungszustand speziell zum Ausdruck bringt (z. B. Quarzporphyr prätertiär, Rhyolith tertiär), so wäre es paradox, sich des ersteren weniger signifikanten Modus bedienen zu wollen" (Bd. I, S. 840). Die durch das verschiedene Alter hervorgerufenen Unterschiede des Habitus bedingen somit auch nach Zirkel eigentlich nur abweichend aussehende Varietäten; gegenwärtig kann überhaupt jedes die Altersunterschiede der Eruptivgesteine in den Vordergrund rückende System auch in der deutschen (und französischen) Petrographie als endgültig beseitigt bezeichnet werden.

¹) Einen derartigen, im letzten Grunde der A. G. Werner'schen Anschauung verwandten Standpunkt vertritt beispielsweise C. Frenzel, der in seinem Aufsatz: Über die Abhängigkeit der mineralogischen Zusammensetzung und Struktur der Massengesteine vom geologischen Alter (Zeitschr. f. Naturw., Bd. 55, S. 1ff., Berlin 1882) zwar ältere und jüngere Ergußgesteine im System zusammenfaßt und statt Rhyolith "jüngerer Quarzporphyr", statt Andesit "jüngerer Porphyrit", für ältere porphyrische Plagoklas-Augit-Olivin-Gesteine "ältere Basalte", für ältere körnig struierte Gebilde dieser Zusammensetzung "ältere Dolerite" sagt, aber doch gewisse Verschiedenheiten bei chemisch und mineralogisch sich entsprechenden Gesteinen verschiedenen Alters anerkennt. Je größer der Altersunterschied ist, desto erheblicher sind die Verschiedenheiten, aber immer nur als Unterschiede des Grades, nicht der Art entwickelt; "die bedeutungsvolleren derselben hängen mit der Entwicklung und den daraus hervorgegangenen physikalischen Veränderungen der Erde zusammen" (S. 62, 63).

L. MILCH.

#### 2. Das geologische Auftreten, die Entstehungsweise der Gesteine und ihrer Komponenten.

Es ist eine der auffallendsten Erscheinungen in der Geschichte der Wissenschaften, daß die Entstehungsweise der Gesteine erst sehr spät für die Systematik berücksichtigt wurde, obwohl Petrographie und Geologie zunächst überhaupt nicht getrennt waren. und obwohl die Entstehung bestimmter Gesteine zeitweilig sogar im Mittelpunkt der geologischen Forschung gestanden hat. Drei Gründe waren hierfür wohl maßgebend: gerade die Geologen mußten die tiefeingewurzelte Lehre Werner's von dem Zusammenhang zwischen Beschaffenheit des Gesteins und Zugehörigkeit zu einer durch ihr geologisches Alter gekennzeichneten Formation durch mühsame Untersuchung beseitigen, und dies führte, wie oben gezeigt wurde, zur Ausschaltung der Geologie überhaupt; sodann ließ der wieder einsetzende Streit zwischen Vulkanismus und Neptunismus die Entstehungsweise gerade wegen ihrer Strittigkeit als Einteilungsprinzip besonders ungeeignet erscheinen, und schließlich mußte ein Vergleich mit der Mineralogie das Verlangen nach einem von den Ansichten über die Entstehung eines Gebildes unabhängigen System erwecken und rege halten. Durch diese Entwicklung wird es verständlich, daß noch in der zweiten Auflage von K. F. Naumann's Geologie (1858) trotz der klassischen Darstellung der "Genesis der Gesteine" in diesem Werk (Bd. I, S. 687 ff.) die Entstehungsweise der Gesteine, wie schon oben erwähnt, für die "Synopsis" gar keine Rolle spielt; die allgemeinste Einteilung wird begründet auf die Ausbildungsweise ihres "vorwaltenden Materials". Demgemäß werden unterschieden: protogene Gesteine, "deren vorwaltendes Material, so wie es gegenwärtig erscheint, ursprünglich zu seiner dermaligen Ausbildung und Aggregation gelangt ist", und deuterogene Gesteine, "deren vorwaltendes Material, so wie es gegenwärtig erscheint, von anderen präexistierenden Gesteinen geliefert worden ist" (S. 498). Somit bilden die Eruptivgesteine in der Naumann'schen Synopsis keine Gruppe für sich, sondern stehen zusammen mit den chemischen Absätzen, dem Glimmerschiefer, dem Kalkstein und anderen mehr in der Reihe der protogenen Gesteine, während sich die Tuffe als klastisch unter den deuterogenen Gesteinen finden.

Während diese allgemeine Einteilung für die kompakten Gesteine schon lange ihre Bedeutung verloren hat — zum letzten Male findet sie sich wohl in F. Ziekel's die ältere Periode der Gesteinslehre abschließendem Lehrbuch der Petrographie von 1866 — machte sie sich für die Tuffe noch lange, teilweise bis in die Gegenwart hinein geltend, auch in Systemen, die wesentlich auf geologisch-gene-

tischer Grundlage aufgebaut sind, in denen mithin die Eruptivgesteine eine selbständige Hauptgruppe bilden. Die innere Berechtigung einer Einteilung anorganischer Gebilde auf Grund der Entstehungsweise "ihres vorwaltenden Materials" zeigt sich jedoch auf einem verwandten Gebiet, der Lehre von den Erzlagerstätten, in der entsprechende Gesichtspunkte, eine Einteilung in protogene und deuterogene Lagerstätten sowie eine weitere Zerlegung der protogenen in syngenetische und epigenetische Vorkommen, vielfach maßgebend geblieben sind.

Eine Einteilung der Gesamtheit der Gesteine auf genetischer Grundlage (und als Folge dieser Einteilung die Abtrennung der aus Schmelzfluß entstandenen Gesteine als eine Hauptgruppe des Systems) findet sich meines Wissens zum ersten Male systematisch durchgeführt im Jahre 1857 in H. Coquand's Traité des Roches (vgl. S. 191). Er teilt in seiner "Classification des Roches" (S. 30, 31) die Gesteine in 3 Familles: Roches d'Origine Ignée, Roches d'Origine Aqueuse, Roches Métamorphiques, und zerlegt die erste in 3 Groupes: Roches Granitiques, Roches Porphyriques und Roches Volcaniques. Bei der Begründung der Groupes spielt wieder das geologische Alter und mit ihm die Werner'sche Vorstellung von der Abhängigkeit der Beschaffenheit der Gesteine vom Alter, sowie der Habitus eine bestimmende Rolle; auch in der Zuweisung der Espèces zu den Groupes ist Coquand nicht glücklich. So kennt er beispielsweise unter den Roches Granitiques nur Granite und Syenite; Diorite und Gabbros stellt er zu den Roches Porphyriques, wobei er den Diorit als Amphibolite Granitoïde, den Gabbro als Euphotide Granitoïde bezeichnet.

Eine weitere Einteilung der Gruppe der Eruptivgesteine auf genetischer Grundlage findet sich zuerst bei B. v. Cotta in der zweiten Auflage seiner Gesteinslehre vom Jahre 1862 (Vorwort S. III und S. 69 ff.); als erster hat er die von der chemischen Geologie (Durocher, Bunsen, Scheerer, Daubrée) bei der Erörterung der Entstehungweise des Granits gewonnenen Ergebnisse zur weiteren Einteilung herangezogen und unterscheidet somit vulkanische ("an der Oberfläche") und plutonische, "unter vielfachem Atmosphärendruck... im abgeschlossenen Raume, wahrscheinlich sogar unter Zutritt von Wasser" erstarrte Gesteine (S. 299).

Fast noch interessanter, als dieses erste Auftauchen einer Systematik auf genetischer Grundlage ist die zunächst überraschende Tatsache, daß sowohl Coquand's Einteilung der Gesteine wie auch der Versuch Cotta's, Tiefen- und Ergußgesteine im System zu unterscheiden, durchaus eindruckslos blieb, so daß eine entsprechende Einteilung der

Eruptivgesteine ein Vierteljahrhundert später völlig neu eingeführt und begründet werden mußte. Die Ursache wird bei einer Betrachtung der angegebenen Stellen ersichtlich: die Einteilung wird nicht aus dem Wesen der Gesteine, aus der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften hergeleitet, sondern aus geologischen Beobachtungen und Theorien. Cotta führt bei der Besprechung der "Eruptivgesteine" aus:

"Bei einigen derselben läßt sich durch viele Umstände sehr deutlich nachweisen, daß sie sich im Schmelzzustande befanden; sie gehen z. T. noch jetzt beobachtbar, als Laven an tätigen Vulkanen, aus diesem Zustande hervor, und man nennt sie deshalb vulkanische Gesteine.

Bei anderen ist der einst heißflüssige Zustand nicht so deutlich erkennbar, und es scheint derselbe mit ihrer Zusammensetzung, und ihrem Verhalten hie und da sogar einigermaßen in Widerspruch zu, stehen. Man glaubt, daß diese in der Tiefe erstarrten, oder daß es die im Erdinnern, unter hohem Druck erstarrten Teile von Lavaergießungen sind, und nennt sie deshalb plutonische Eruptivgesteine" (S. 66).

Zwar kennt Cotta "ursprüngliche Verschiedenheiten"; als solche gibt er an (S. 299):

"Bei den vulkanischen Gesteinen:

Vorherrschend dichte, porphyrartige, blasige oder glasartige Zustände.

Fast nie schiefrige Textur.

Geringer Wassergehalt.

Selten ausgeschiedener Quarz.

Häufige Tuffbildungen.

Bei den plutonischen Gesteinen:

Vorherrschend kristallinisch körnige und porphyrartige, zuweilen auch schiefrige Textur, selten glasartige oder blasige.

Größerer Wassergehalt.

Öfter ausgeschiedener Quarz.

Selten Tuffbildungen;"

aber es mischt sich Richtiges und Falsches, und ein einheitlicher leitender Gedanke kommt nicht zum Durchbruch. In dem eigentlichen System spielen auch die Altersunterschiede immer noch eine hervorragende, strenggenommen die entscheidende Rolle: alle älteren Ergußgesteine, Quarzporphyr mit Pechstein, quarzfreier Porphyr und Porphyrit, Trapp und Melaphyr werden zu den plutonischen Eruptivgesteinen gestellt — trotz der theoretisch richtigen Vorstellung wird somit praktisch für das System eigentlich nur der Versuch gemacht, die alte Annahme von der grundsätzlichen Ver-

schiedenheit junger und alter Erstarrungsgesteine geologisch-genetisch zu begründen.

Durch das ganze Buch geht somit ein Zwiespalt, und doch finden sich Gedanken, die der Zeit weit vorauseilen. So wird der Versuch gemacht, die "plutonischen Formationen" in eine obere und eine untere nicht nur vom Altersstandpunkt, sondern vom Bildungsort zu trennen. und es werden bei der Besprechung der "oberen plutonischen Formationen" die Grünsteine des Voigtlandes als die "ursprünglich unterirdischen Fortsetzungen vulkanischer Eruptionen während der Devonzeit" bezeichnet; "ihr oberer, vielleicht mehr basaltischer Teil, ist längst zerstört, mit ihm fehlen natürlich alle lockeren Auswurfsprodukte und echt vulkanischen Formen" (S. 277). Für die "unteren plutonischen Formationen" wird betont: "Blasige Varietäten fehlen ihnen gänzlich, ebenso Tuffbildungen, weil diese im Erdinnern sich nicht ablagern konnten, alles Oberflächliche aber zerstört und abgeschwemmt ist." Diese Gesteine "bilden vielfach gangförmige Verzweigungen, die nicht nur die benachbarten Gesteine, sondern auch die älteren Varietäten der Eruptivmassen durchsetzen. Wo die Erstarrung solcher Ramifikationen etwas schneller erfolgte, als der der Hauptmassen, da haben sie sich zu Granit- oder Quarzporphyren mit dichter Grundmasse entwickelt" (S. 278). Ein Teil des granitischen Schmelzflusses, der "während der Eruptionszeit die äußere Erdoberfläche erreicht hat, und jetzt nicht mehr anstehend beobachtbar ist, kann vielleicht mehr trachvtischer Natur gewesen sein, und wir können nicht wissen, ob nicht auch die jetzigen trachytischen Laven in großer Tiefe zu mehr granitischen Gesteinen erstarren, ihre chemische Zusammensetzung spricht wenigstens nicht gegen eine solche Vermutung" (S. 279). Auch im einzelnen finden sich ganz moderne Vorstellungen, so eine Erklärung der porphyrartigen Struktur durch ungleiche Kristallisationsfähigkeit (S. 291), ferner ein Hinweis auf den "Hüttenprozeß des sogenannten Pattinsonierens, bei welchem das reine Blei früher kristallisiert, als das silberhaltige, welches gleichsam als Mutterlauge flüssig bleibt" (S. 297, 298). Das eigentliche System jedoch leidet, wie später gezeigt werden soll, an einer viel zu streng und schematisch durchgeführten Zweiteilung in saure und basische Gesteine, wobei die Svenite als basisch bezeichnet werden, an einer Unterschätzung der mineralogischen Zusammensetzung, und an zahlreichen Irrtümern bei der Auffassung und Bewertung der einzelnen Gesteinsfamilien; offenhar war die Zeit für ein System, das alle zur Beurteilung eines Gesteins erforderlichen Gesichtspunkte zu vereinigen vermochte, noch nicht gekommen.

Es bedurfte noch einer gewaltigen Arbeit, wie sie die ersten Jahrzehnte der mikroskopisch-petrographischen Forschung leisteten, bevor es möglich war, für die Systematik der Eruptivgesteine neben

der alten mineralogischen und der jüngeren chemischen Einteilung die geologische Entstehung durch Erkenntnis und Betonung der strukturellen und stofflichen Beziehungen zur Geltung zu bringen.

Die endgültige Abtrennung der aus Schmelzfluß entstandenen Gesteine von allen übrigen im petrographischen System geht wohl auf K. A. Lossen zurück, der 1872 in den "Schlußbemerkungen" seines Aufsatzes "Über den Spilosit und Desmosit Zincken's" gegen Vogelsang's Versuch, die Naumann-Zirkel'sche Einteilung in kristallinische und klastische Gesteine beizubehalten. schrieb: "Ich kann mir keine natürliche petrographische Gesteinsbeschreibung denken, in welcher nicht das Verhältnis des geologischen Stoffs zur geologischen Raumbildung als gesetzmäßiger Ausdruck der Natur des zu beschreibenden geologischen Körpers obenangestellt wird, und teile demnach ein in Massengesteine und Schichtgesteine, je nachdem der Stoff multiplikativ den Raum wie eine Masse aus einem Guß erfüllt oder je nachdem derselbe additiv den Raum aufbaut, so daß Raumsonderung und Stoffsonderung parallel gehen" (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., Bd. 24, S. 785, 1872). Unter Bezugnahme auf Lossen bezeichnet H. Rosenbusch von der ersten Auflage seiner Physiographie an die Eruptivgesteine als "massige" Gesteine.

Diese Auffassung der Gesteine als "Mineral- oder Stoffaggregatmassen, die in gesetzlicher Anordnung die geologischen Raumkörper erfüllen" (Anforderungen der Geologie an die petrographische Systematik, Jahrb. d. Preuß. geol. Landesanstalt, 1883, S. 512), legte den Versuch nahe, nachdem das geologische Alter als Haupteinteilungsprinzip versagt hatte und besonders auch die Verschiedenheit stofflich gleicher Gesteine nicht erklären konnte, gerade diese Verschiedenheit, die stofflich gleichen Gesteinen ein durchaus verschiedenes Gepräge verleiht, d. h. die Struktur zur Grundlage der Klassifikation heranzuziehen.

#### III. Die Struktur.

Als einen Hauptunterschied in der Gesteinswelt hatte schon die älteste Gesteinskunde den Gegensatz zwischen körnigen und porphyrischen Gesteinen empfunden; so unterscheidet A. G. Werner unter den "gemengten Bergarten der uranfänglichen Gebürge" Granit, Gneis und andere als "gemengte, mit untereinander verwachsenen Teilen" vom Porphyrschiefer, Porphyr, Basalt und Mandelstein, die er als "gemengte mit einer Hauptmasse" bezeichnet (Kurze Klassifikation, S. 7, 1787). K. C. v. Leonhard teilt seine

"Erste Abteilung", "die ungleichartigen Gesteine", in körnige Gesteine, (schiefrige Gesteine) und Porphyre: auch bei Brongniart kommt der Gegensatz, wenn auch nicht im System ausgesprochen, zur Geltung, und er muß überall zur Geltung kommen, da die alten Gesteinsfamilien ihn vielfach unbeabsichtigt, aber mit großer Bestimmtheit zum Ausdruck bringen. Zu einer größeren Bedeutung für die Systematik der Eruptivgesteine konnte die Struktur erst gelangen durch die Einführung des Mikroskopes. Der Notbegriff "Dichte Gesteine" verschwand endgültig, die "glasigen Gesteine" verloren mit Recht ihre Sonderstellung, und es blieben die beiden großen Gruppen "körnige Gesteine" und "porphyrische Gesteine" (mit Einschluß der glasigen) übrig, verbunden durch Zwischenglieder: "porphyrähnlich struierte Gesteine". (Über diesen Punkt sowie über die Strukturen der Eruptivgesteine überhaupt vgl. L. Milch. "Die primären Strukturen der Eruptivgesteine". Diese Fortschritte, Bd. II. S. 163 ff., über körnige und porphyrische Struktur besonders den Abschnitt: Die relative Größe der Gemengteile, S. 171 ff.).

Schon der erste durchgeführte Versuch, die Gesteine auf Grund mikroskopischer Studien nach den großen Strukturgruppen einzuteilen. brachte den wichtigen Fortschritt mit sich, daß durch die Struktur die Bedeutung des geologischen Alters für das System abgeschwächt wurde: in beiden Hauptgruppen, den Gesteinen mit der "structure granitoïde" und denen mit der "structure trachytoïde" des Systems von F. Fouqué und A. Michel-Lévy (Minéralogie micrographique, Tabelle auf S. 156 u. 157, 1879) sind prätertiäre und jüngere Gesteine vereinigt, wenn auch durch die Druckschrift unterschieden. Gleichzeitig macht sich aber von unserem heutigen Standpunkt aus ein Übelstand geltend, der entsteht, wenn die Struktur ausschließlich deskriptiv benützt wird: in derselben Hauptgruppe wie die Granite befinden sich auch die Diabase und die Dolerite. Dieser Übelstand wird noch verschärft durch die Ausdehnung, die der Begriff "structure granitoïde" erfährt. Bekanntlich nehmen Fouqué und Michel-Lévy für alle Eruptivgesteine zwei Ausbildungsperioden der Gemengteile an und übertragen dabei den alten makroskopischen Begriff der porphyrähnlichen Struktur, die gewöhnlich mit der körnigen Struktur vereinigt wurde, auch auf diejenigen Anordnungen, die im Mikroskop die einzelnen Gemengteile deutlich erkennen lassen; sie vereinigen daher die mikrogranitporphyrische Struktur, soweit das Gestein nicht zu feinkörnig entwickelt ist, und die Granophyrstruktur mit der structure granitoïde, wie ihre Schilderung des micro-granulite und des micro-pegmatite (mit der structure pegmatoïde) auf S. 160 beweist. Zu der structure trachytoïde wurden nur die Gesteine mit sehr feinkörnigen (einschließlich der mikrofelsitischen) Grundmassen als type pétrosiliceux, ferner der type microlithique und der type vitreux gestellt. Somit finden nicht nur Granitporphyre, sondern auch Quarzporphyre mit mikrogranitischer und granophyrischer Grundmasse ihren Platz in der durch die structure granitoïde gekennzeichneten ersten Hauptgruppe.

Somit drängte die mit der weiteren Verbreitung der mikroskopischen Gesteinsuntersuchung wachsende Bedeutung der Struktur zu einer strengen Untersuchung des Wesens der körnigen und porphyrischen Struktur bei Massengesteinen, die 1882 in der bekannten Untersuchung Rosenbusch's (Neues Jahrb. f. Min., Bd. II, S. 1 ff., 1882) in nahezu abschließender Gestalt erfolgte. Eine durch diese Untersuchung herbeigeführte Verschiebung der bisher gebräuchlichen Grenzen machte sich allenthalben zuungunsten der körnigen Gesteine geltend - auch die porphyrähnliche Struktur gehört auf Grund der genetischen Definition zu den porphyrischen Strukturen. Den Keim zur entscheidenden Entwicklung birgt der Schluß: die porphyrische Struktur wird durch einen mehrfachen und raschen Wechsel in den Zuständen des Magmas erklärt, und es wird empfohlen, bei dem Studium dieser Frage geologische Gesichtspunkte ins Auge zu fassen und nach Beziehungen zwischen Struktur und Lagerungsform zu suchen. Es ist nun höchst bezeichnend, daß trotz der hohen Bedeutung, die Rosenbusch der Struktur zuweist, diese nicht als Haupteinleitungsprinzip benutzt wird. Die der Abhandlung beigegebene Tabelle enthält als Hauptgruppen, wie oben erwähnt, die Gesteine in ältere und jüngere Gesteine geschieden, und erst diese Hauptgruppen werden weiter nach der Struktur zerlegt - die Beobachtung hatte gelehrt, "daß die porphyrische Struktur vorwiegend als die Erscheinungsform der als Oberflächenergüsse hervorgetretenen Eruptivmassen anzusehen ist, während körnige Struktur sich mit Vorliebe an stockartige Lagerungsform, an submarine Ergüsse oder an in der Tiefe zur Festwerdung gelangte . . . Massengesteine bindet" (S. 17); körnige Basalte, porphyrische Granite werden im Laufe der Untersuchung besprochen.

Gerade diese lediglich auf Grund der Struktur durchgeführten Klassifikationsversuche hatten gezeigt, daß eine schematisch strenge Einteilung nach der Struktur unmöglich sei, da sie genetisch Zusammengehöriges trennen und genetisch in gewissem Gegensatze Stehendes vereinigen mußte; wohl aber gaben die engen Beziehungen zwischen Lagerungsform und Struktur das Recht, von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, wie sie A. Geikie in seinem Text-Book of Geology (London 1882) einer Betrachtung der Eruptivgesteine ausdrücklich nur vom tektonischen Standpunkt (as part of the

structure of the earth's crust, S. 534 ff.) zugrunde gelegt hatte, unter Berücksichtigung der Struktur eine petrographische Einteilung auf geologisch-genetischer Grundlage durchzuführen. Die Lösung dieser Aufgabe, die H. Rosenbusch 1887 in der zweiten Auflage seiner Physiographie unternahm, bezeichnet den Beginn eines neuen Abschnitts in der Geschichte der systematischen Petrographie.

Der Umschwung wird besonders deutlich, wenn man den Weg vergleicht, auf dem H. TEALL in seiner British Petrography (London 1888) versucht hatte, die Schwierigkeit zu beseitigen, die körnige Basalte (und Diabase) einer Einteilung lediglich auf Grund der Struktur bereiten: er schreibt seinem Olivin-Dolerite und Dolerite eine .. Texture intermediate between the granitic and trachytic" zu und erblickt den charakteristischen Unterschied in der Ausbildung ihrer Feldspatleisten im Gegensatz zu den Feldspatkörnern der Gabbros (S. 72). Diese Auffassung der diabasisch-körnigen Struktur ließ sich nicht halten, sie weist vielmehr, ebenso wie die Teall bekannte Tatsache, daß die porphyrische Struktur auch in Adern, Gängen und Intrusivmassen auftritt, auf den von Rosenbusch 1887 eingeschlagenen Weg der geologischen Trennung in Tiefengesteine und Erguß. gesteine. Ihren schärfsten Ausdruck fand diese geologischgenetische Auffassung in Rosenbusch's Abhandlung Über Struktur und Klassifikation der Eruptivgesteine: "Wenn wir Quarzporphyrstruktur am Rande eines Granitmassivs auftreten sehen, so liegt darum kein Quarzporphyr, sondern Granit in porphyrischer Randfacies vor. Und wenn die zentralen Teile eines mächtigen Melaphyrstromes die körnige Struktur eines Gabbrogesteines haben, so wird man nicht von Gabbro, sondern von einer abyssischen Melaphyrfacies sprechen" (TSCHERMAK'S Min. Petr. Mitt., N. F., Bd. 12, S. 384, 1891).

Während bei dieser Betrachtungsweise das geologische Auftreten der maßgebende Gesichtspunkt für die Systematik ist, dem sich die anderen Eigenschaften unterzuordnen haben, sucht F. Zirkel dem Umstand, daß Tiefengesteine gelegentlich porphyrische Struktur, Ergußgesteine körnige Anordnung aufweisen, auf dem entgegengesetzten Wege beim Aufbau seines Systems Rechnung zu tragen. In seiner bekannten Tabelle von 1893 in der zweiten Auflage seines Lehrbuchs der Petrographie (Bd. I, S. 834, 835) teilt er die Eruptivgesteine in zwei Hauptgruppen, die gleichmäßig körnigen, nicht porphyrischen und die porphyrischen und glasigen, und bezeichnet die ersten als "vorwiegend plutonische Gesteine", die zweiten als "vorwiegend vulkanische Effussivgesteine". Die Einteilung will somit, ähnlich wie die von Fouqué und Michel-Lévy,

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

künstlich bleiben; doch wird bei Zirkel die Annäherung dieses künstlichen an das natürliche System ausdrücklich und scharf betont.

### Die Ganggesteine.

Die auf die Struktur begründete geologisch-genetische Betrachtungsweise und ihre Anwendung auf das System der Eruptivgesteine brachte gewissermaßen als Beweis für die Fruchtbarkeit dieser Anschauung einen anderen großen Fortschritt mit sich, der im Anfang nicht richtig eingeschätzt und vielfach bekämpft wurde, in seiner weiteren Entwicklung aber die gesamte Klassifikation auf eine neue Grundlage stellte, die Aufstellung der Klasse der Gang-

gesteine.

In der zweiten Auflage der Physiographie von 1887 bezeichnet H. Rosenbusch "eine gewisse Klasse von Eruptivgesteinen, die man bis dahin niemals oder doch nur ganz ausnahmsweise in anderer als in Gangform angetroffen hat", als Ganggesteine; er weist ihnen "eine Mittelstellung zwischen den beiden großen Gruppen der plutonischen und vulkanischen Eruptivgesteine" an (S. 6, 7), betont jedoch von Anfang an, daß "manche derselben auch mehr oder weniger häufig als Facies teils von Tiefengesteinen, teils von Ergußgesteinen vorkommen" (S. 277). Obwohl die Ganggesteine, wie es in der Natur der Sache liegt, "im allgemeinen nicht dieselbe Gleichartigkeit des Habitus und der Struktur besitzen, welche die Tiefengesteine gemeinschaftlich kennzeichnet", so werden nach Habitus und Struktur die bekannten drei Typen unterschieden, die als granitporphyrische, aplitische (damals granitische genannt) und lamprophyrische Ganggesteine ihren dauernden Platz im System sich errungen haben (S. 278).

Zunächst schien das Wesen der Ganggesteine in dem Beschränktsein auf Gänge und in dem Vorwalten gewisser Strukturen (panidiomorph = autallotriomorph, lamprophyrisch = porphyrisch durch Wiederkehr der Bildungszeiten der farbigen Gemengteile, Grobkörnigkeit der Grundmasse porphyrischer Ausbildungen) begründet zu sein. In diesem Stadium konnte es scheinen, als ob die Zusammenfassung der Ganggesteine mit den Randfacies von Massiven und anderen. eine ähnliche Zwischenstellung einnehmenden Gebilden zur Gruppe der hypabyssischen Gesteine (Broegger, Eruptivgesteine des Christianiagebiets, Bd. I, S. 123 ff., 1894), zu hypabyssischen oder anabantischen Intrusivgesteinen mit Einschluß der Intrusivlager und Lakkolithe nach Loewinson-Lessing (Compte Rendu des siebenten russischen Internationalen Geologen-Kongresses, S. 416 ff., 1899) auf Grund gemeinsamer struktureller und habitueller Eigentümlichkeiten möglich wäre. Aber schon 1887 hob Rosenbusch die stoffliche Abhängigkeit der Ganggesteine und ihre

geologische Gebundenheit an gewisse Tiefengesteine hervor (Vorrede S. IX und X); noch schärfer betonte er beide Charakterzüge, das Fehlen einer vollen geologischen Unabhängigkeit der Ganggesteine und ihre chemische Abhängigkeit, in seiner Abhandlung über die Klassifikation der Eruptivgesteine von 1891 (Tschermak's Min. Petr. Mitt., Bd. 12, S. 386 ff., 1891), in der er gleichzeitig seiner Überzeugung Ausdruck gab, daß die Ganggesteine "in nicht ferner Zukunft zu Eck- und Grundsteinen des Baues der petrographischen Systematik werden" (S. 387).

Die Schwierigkeit, einheitliche Gesichtspunkte für eine Klassifikation der Eruptivgesteine durchzuführen, kann gar nicht besser erwiesen werden, als durch die Rolle, die die Ganggesteine in der Entwicklung der Systematik zu spielen berufen waren. Mit Recht wurde von hervorragenden Petrographen (K. A. Lossen, F. Zirkel, J. Roth, A. MICHEL-LÉVY, J. P. IDDINGS) geltend gemacht, es sei nicht möglich. "die Ganggesteine als eine koordinierte geologische Erscheinungsform mit den beiden anderen Klassen zu parallelisieren" (Zirkel. Petrographie, Bd. I, S. 639, 1893) - und doch ist eine ganz neue Systematik von den Ganggesteinen ausgegangen, und jedes System. das die Ganggesteine mit einer der beiden anderen Klassen vereinigen wollte, muß unnatürlich und gezwungen erscheinen. Nur wenn man die Geschichte jedes Tiefengesteinmassives für sich allein schreiben könnte und sich somit von jedem petrographischen System unabhängig machen wollte, wäre es möglich, die Ganggesteine als Ganggefolge jedem Tiefengesteinsmassiv zuzuordnen, und somit auf eine Zusammenfassung der Ganggesteine in irgendeiner Form überhaupt zu verzichten: sobald man aber die Eruptivgesteine systematisch unter Berücksichtigung der natürlichen Verhältnisse anordnet, muß man auch die charakteristische genetische Stellung der Ganggesteine zum Ausdruck bringen. Ob das System dieser Notwendigkeit durch Aufstellung einer selbständigen Klasse genügt, oder ob es die Ganggesteine als Anhang zu den Reihen der Tiefengesteine behandelt, bleibt für die Hauptsache unerheblich.

Die Aufstellung der Gruppe der Ganggesteine war aber noch in einer anderen Hinsicht bedeutungsvoll: durch ihre stoffliche Abhängigkeit mußte sie die Systematik zurückführen zu einer auf der stofflichen, speziell der chemischen Natur der Eruptivgesteine beruhenden Grundlage, und tatsächlich gehen jetzt alle Bestrebungen, sich einem natürlichen System zu nähern, wieder von chemischen Gesichtspunkten aus und legen die Gesetzmäßigkeiten zugrunde, die aus den Beziehungen der Tiefengesteine zu ihrem Ganggefolge erkannt wurden.

### IV. Die mineralogische Zusammensetzung.

Am 31. Oktober 1811 schrieb J. R. Haüy mit Bezug auf die Neuaufstellung der Gesteinssammlungen in den galeries d'histoire naturelle
an K. C. von Leonhard: "j'ai conçu l'idée de classer cette suite mineralogiquement" (Taschenbuch für die gesamte Mineralogie, Bd. 6, S. 322,
spez. S. 323, 1812); dies war der Beginn der petrographischen
Systeme auf mineralogischer Grundlage. Allerdings darf
man die Bezeichnung "mineralogisch" nicht zu wörtlich nehmen und
sie nicht mit dem Begriff "mineralogische Zusammensetzung" völlig
gleich setzen: sie bezieht sich mehr auf eine Erforschung und Einteilung der Gesteine auf Grund der in der Mineralogie
üblichen Anschauungen und Methoden und steht im Gegensatz zu der damals als speziell geologisch bezeichneten
Einteilung der Gesteine nach ihrem Alter.

Von diesem neuen Standpunkt aus machte sich ein rein mineralogischer Begriff sogleich bedeutsam geltend, der länger als ein halbes Jahrhundert die Systematik der Gesamtheit der Gesteine ungünstig beeinflußte, dabei aber für die Eruptivgesteine glücklicherweise nicht sehr erheblich in Betracht kam. Die Frage, ob ein Gestein aus einer oder aus mehreren Mineralarten sich aufbaut, führte sogleich zu einer Einteilung in die beiden Hauptgruppen der einfachen und der gemengten Gesteine, die überraschend lange eine ausschlaggebende Rolle spielte; im übrigen wurden aber von Anfang an strukturelle Eigentümlichkeiten als entscheidend für die Stellung im System hinzugenommen, und ebenso spielt die Entstehungsweise wenigstens für vulkanische Gesteine und mechanische Sedimente eine wichtige Rolle. Es ist hier nicht der Ort, auf diese "mineralogischen" Systeme Haüy's (1822), Cordier's (1815), K. C. von Leonhard's und Brongniart's (1813) näher einzugehen; die vor 1824 erschienenen sind übersichtlich in Leonhard's "Charakteristik der Felsarten" am Beginn der dritten Abteilung (S. XVII-LXXVI, 1824) zusammengestellt. und Brongniart's wichtige "Classification et Charactères Minéralogiques des Roches Homogènes et Hétérogènes" (Paris 1827) enthält eine kurze Besprechung der älteren Versuche. Eine klassische Würdigung der alten Systeme und ihrer Einwirkung auf jüngere Klassifikationsversuche gab K. A. Lossen in seiner schon mehrfach erwähnten Abhandlung: "Anforderung der Geologie an die petrographische Systematik" (S. 504 ff.); im Anschluß an die ältere Literatur sind sie endlich von W. Cross in seinem gleichfalls schon mehrfach erwähnten "Introductory Review" (S. 9-21) ziemlich ausführlich dargestellt und verglichen.

Für die weitere Entwicklung und besonders wegen ihrer Einwirkung bis in die Gegenwart sind, soweit Eruptivgesteine in Betracht kommen, einige diesen Systemen gemeinsame Züge wichtig:

- 1. Das Vorhandensein der auch heute noch die Systematik beherrschenden Familien der Granite, Syenite, Diorite, Gabbros, Porphyre, Trachyte, Basalte und Melaphyre.
- 2. Die Neigung, diese Familien mineralogisch-stofflich nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ durch Angabe der annähernden Mengenverhältnisse der sie zusammensetzenden wesentlichen Bestandteile zu charakterisieren.
- 3. Die Betonung der strukturellen Eigentümlichkeiten, besonders des Gegensatzes zwischen kristallinisch-körnigen und porphyrischen Gebilden.

Zu diesen die Systematik bestimmenden Gesichtspunkten gesellte sich noch in der Folge die chemische Untersuchung der Eruptivgesteine, deren Ergebnisse bald in zwei ganz verschiedenen Richtungen verwertet wurden. Einige Forscher machten die chemische Zusammensetzung oder die von ihnen für besonders wichtig gehaltenen Beziehungen der einzelnen chemischen Bestandteile zueinander zu Grundlagen der Systematik - diese Systeme sollen an späterer Stelle im Zusammenhange behandelt werden -, andere benutzten die Analyse wesentlich zur Aufklärung der mineralogischstofflichen, qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Gesteine, mithin nur als Hilfsmittel für die Erkenntnis der mineralogischen Zusammensetzung, nicht als ein an sich wesentliches Merkmal. Den ersten großen Dienst leistete die chemische Untersuchung der petrographischen Systematik auf dem Gebiete, auf dem sie zuerst angewendet wurde, beim Studium der dichten Gesteine, mit dem Erfolge, daß die Klasse der dichten Gesteine (roches adelogènes) in immer stärkerem Grade zurückgedrängt wurde; sodann erwies sie sich vor der Einführung des Mikroskops als wichtigstes Hilfsmittel für die Erkenntnis der Beschaffenheit der Feldspate, die für die Systematik der Eruptivgesteine zeitweilig geradezu bestimmend wurden.

## Die Rolle der Feldspate in der petrographischen Systematik.

"Feldspat" spielt schon in den alten, besonders in den französischen Systemen eine große Rolle; die Bedeutung wuchs, als man die Unterschiede zwischen Orthoklas und Plagioklas, sowie die Verschiedenheit der Plagioklase erkannt hatte und nachweisen konnte, daß nicht wenige der alten Gesteinsfamilien, die schon

sehr lange, aber mehr der Empfindung nach, als wegen tatsächlich festgestellter Unterschiede, auseinander gehalten wurden, sich durch die Natur ihrer Feldspate wissenschaftlich definieren lassen, während andere dieser alten Gruppen, wie die "Trachyte", wegen der Beschaffenheit ihrer Feldspate in eine Anzahl verschiedener Familien zerlegt werden mußten.

Den grundlegenden Gedanken sprach H. Abich, auf Untersuchungen G. Rose's fußend, schon 1841 aus, grundlegend, allerdings einseitig und zu Übertreibungen Veranlassung gebend, auch für die Frage nach Beziehungen zwischen der chemischen Natur des Schmelzflusses und den aus diesem auskristallisierenden Mineralen:

"In dem Maße, als tiefer eindringende petrographische Forschungen die verschiedenen Feldspatgattungen als charakteristische Unterscheidungsmerkmale für ganze Gesteinsreihen kennen lehren, scheint es möglich zu werden, diese Fossilien auf eine ähnliche Weise für die Charakteristik der endogenen Felsarten zu benutzen, wie die versteinerten Reste organischer Wesen als die bestimmenden Merkmale der auf neptunischem Wege gebildeten Felsarten mit so vielem Erfolge angewendet worden sind." (Über die Natur und den Zusammenhang der vulkanischen Bildungen, S. 6, Braunschweig 1841.) Die erwähnte Übertreibung kommt in dem Satze zur Geltung, "daß die vulkanischen Bildungen als Ganzes betrachtet, eine von den kieselreichsten Gesteinen zu den kieselärmsten in allmählichen Übergängen fortschreitende Reihe darstellen, die in gewisse bestimmte Gruppen zerfällt, welche durch korrespondierende Glieder der nach dem Kieselerdegehalt geordneten Feldspäte charakterisiert werden" (S. 132). Der Verfasser hält sich sogar für "berechtigt, die jedesmalige physikalische und chemische Natur der das Gestein zusammensetzenden Mineralien von derjenigen Säurungsstufe abhängig zu glauben, welche in der ursprünglichen Lösung in ihrem Erstarrungsmomente vorwaltete" (S. 13), und er nimmt an, daß sich bei den "kristallinischen, durch Feldspäte charakterisierten Gesteinen von seiten ihres Kieselerdegehalts und des spezifischen Gewichts konstante Merkmale gewinnen lassen werden, um von der Gebirgsart sogleich auf die eingeschlossene Feldspatgattung, sowie umgekehrt, von dieser auf jene schließen zu können" (S. 13).

Die Einteilung der vulkanischen Gesteine, die Abichteilweise im Anschluß an Beudant gibt, liegt vielfach den späteren zugrunde und hat somit zu den heute gültigen Systemen entscheidend beigetragen; durch die Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung des Gesamtgesteins und deren maßgebenden Einflusses auf die

Gesteinskomponenten, die zur Einteilung in Trachyte, Trachydolerite und Dolerite führt, durch die Betonung des Reihencharakters der Gesteine und der vorhandenen Übergänge steht sie der heutigen Auffassung der Ergußgesteine theoretisch viel näher als jede andere, und eilt trotz vielfacher Unvollkommenheiten und Übertreibungen ihrer Zeit weit voraus. Somit bedeutet die bekannte "Einteilung der Trachyte" (Trachyt hier für fast alle vulkanischen Gesteine zusammenfassend gebraucht) in A. v. Humboldt's Kosmos (Bd. 4, S. 468 ff.), "Die Übersicht der Abteilungen, welche seit dem Winter 1852 Gustav Rose in den Trachyten nach den darin eingeschlossenen, abgesondert erkennbaren Kristallen unterscheidet", einen Fortschritt wesentlich nur durch die Betonung der "Association eines feldspatartigen Elementes mit einem oder zwei anderen, welche hier .... charakterisierend auftritt" (S. 468), während sie in anderer Hinsicht (Fehlen des Phonolithes, Nichtberücksichtigung der Natur der Grundmasse für das System) hinter Abich's Einteilung zurück-

Für die erste Abteilung G. Rose's sind charakteristisch Einsprenglinge von "glasigem Feldspat" (= Sanidin); Hornblende und Glimmer fehlen oder sind sehr selten (Monte Olibano, Ischia); gelegentlich findet sich Leucit ein (Lago Averno, Monte Nuovo); die zweite Abteilung besitzt "einzelne glasige Feldspat-Kristalle und eine Menge kleiner, schneeweißer Oligoklas-Kristalle" (Drachenfels, Perlenhardt usw.). Die dritte Abteilung ("dioritartige Trachyte") "enthält viele kleine Oligoklas-Kristalle mit schwarzer Hornblende und braunem Magnesia-Glimmer" (Stenzelberg, Wolkenburg, Kasbek, Toluca, Orizaba usw.). Die vierte Abteilung ist charakterisiert durch Einsprenglinge von Augit und Oligoklas (Pic von Teneriffa, Popocatepetl), die fünfte Abteilung ist "ein Gemenge von Labrador und Augit, ein dolerit-artiger Trachyt: Ätna, Stromboli", die sechste Abteilung "eine oft graue Grundmasse, in der Kristalle von Leucit und Augit mit sehr wenig Olivin liegen: Vesuv und Monte Somma" (S. 469-472).

Die weitere Entwicklung vollzog sich auf der gleichen Grundlage verhältnismäßig schnell, ohne daß zunächst sich neue Gesichtspunkte geltend machen. So bedeutet Coquand's schon mehrfach erwähntes Werk: Traité des Roches (Paris und Besançon 1857), für das System der Eruptivgesteine einen Fortschritt, so viel sich auch im einzelnen gegen seine Gruppierung geltend machen läßt¹);

<sup>1)</sup> So teilt COQUAND seine Roches porphyriques in zwei Untergruppen, die Roches feldspatiques (siehe S. 216) und die Roches magnésiennes, zu denen er auch seine Amphibolite (Diorit, Diabas, Grünstein), Euphotide (Gabbro, Hyperit), Serpentine und Pyroxenite (Lherzolithe, sowie überhaupt die gesamten Peridotite und Pyroxenite der modernen Petrographie) rechnet.

zum ersten Male werden nicht nur die jungen Ergußgesteine, sondern auch die Porphyres Feldspatiques, die im großen und ganzen der späteren paläovulkanischen Reihe der Effusivgesteine entsprechen, nach ihrem Feldspat zerlegt in:

Orthophyre, Albitophyre, Oligophyre, Labradophyre (S. 64, 65).

Den entscheidenden Schritt in dieser Richtung tat jedoch J. Roth in der Einteilung, die er seiner "tabellarischen Übersicht der Gesteinsanalysen" 1861 vorausschickt: hier sind alle Eruptivgesteine nach ihrem Feldspat und den Feldspatvertretern in Gruppen geteilt, Untergruppen werden auf die Anwesenheit oder das Fehlen von Quarz, das Auftreten von Hornblende und Augit gebildet, das Mengenverhältnis der einzelnen Gemengteile wird berücksichtigt. In diesen Untergruppen kommt ferner die Struktur und das geologische Alter zur Geltung, und schließlich spielt auch, ähnlich wie bei Abich, aber viel kritischer und daher erfolgreicher angewendet, die chemische Zusammensetzung der Gesteine eine Rolle, indem sie gewissermaßen zur Ergänzung der mineralogischen Beobachtung herangezogen wird. Wie bedeutsam dieser letzte Punkt ist, geht ohne weiteres aus der Tatsache hervor. daß der "quarzfreie Porphyr" von Elfdalen ("mit 78% Kieselsäure und also sehr saurer Grundmasse" S. XXXII) zu den "quarzreichen Felsitporphyren" gezählt, demgemäß also mit der ungerechtfertigten Bevorzugung der Einsprenglinge für das System gebrochen wird. Somit sind zum ersten Male alle Faktoren, die für ein System der Eruptivgesteine in Betracht kommen können, ähnlich wie es Abich wollte, berücksichtigt; nur die Bewertung der einzelnen Faktoren kann noch zu Verschiedenheiten führen.

In der tabellarischen Gestalt, die dieses System 1866 durch F. Zirkel mit schärferer Betonung des Alters und der Struktur erhalten hat (Lehrbuch der Petrographie, Bd. I, S. 450), diente es lange Zeit als Ausgangspunkt für die weitere Forschung und gab zunächst die Richtlinien für die mikroskopischen Studien; in dieser klassischen Form soll es daher hier seinen Platz finden.

Tabelle aus F. Zirkel: Lehrbuch der Petrographie (Bd. I, S. 450, 1866).

	Anorthitgesteine	mit mit Hornbl. Augit	ĴШ	orsit. 100h nicht getren 1krit.	ach dem Alter i	шэр цэви		
	Labrador- gesteine		Diabas Labrador- Gabbro Eypersthenit	Labrador- porphyr Augitporph, Diabas- aphanit	Dolerit Basalt	Tachylyt (Basaltglas)		
	Nephelin- und Leucit-	gesteine			Nephe- linit Leucito- phyr	,		
outotos.	sesterne l ohne rz	mit Augit		Melaphyr (Augit- porphyr (z. T.)	Augit- Andesit			
Olfooflo	mit und ohne Quarz	mit Hornbl.	Diorit (H u. Gl Diorit)	Porphyrit (H u. Gl Porph.) (Kersanton)	Hornblende- Andesit	nstein		
	ZIE	mit Eläol. od. Nephel.	Foyait Zirkonsyenit Miascit. Ditroit.	Orthoklas- Liebenerit- porphyr	(Nephelin-) Phonolith	pechstein, Bir		
Orthoblacoastoina	ohne Quarz	mit oder ohne Oligoklas	Syenit (Hornblende- und Glimmer-Syenit)	Quarzfreier Orthoklasporphyr (Minette)	Sanidin-Oligokl Trachyt (OligoklPhono-lith?)	Obsidian, Perlit, Trachytpechstein, Bimstein		
į	mit Quarz	mit Hornbl.	Syenit- granit	Granitporphyr) Felsitporphyr Petrosilex Felsit-Pechstein	Quarztrachyt (Liparit, dyolith z. T.)	Obsi		
	mit	mit Gohne Hornbl.		(Granit Felsit) Petr Felsit-E	Quarztrach (Liparit, Rhyolith z.			
1u1x9T			phanerokri- stallinisch	porphyrisch u. kryptokri- stællinisch	-leteira dosinil	glasig and gimusdos		
TollA			əniətsəh	Ältere	Jüngere Gesteine			

Die Einwirkung der mikroskopischen Untersuchung auf die Rolle der mineralogischen Zusammensetzung für das System.

Die gewaltige Entwicklung, die der Petrographie in ihrer Gesamtheit durch die Einführung des Mikroskops in das Studium der Gesteine zuteil wurde, machte sich selbstverständlich auch in der Systematik geltend: die Beziehungen zwischen geologischem Auftreten und Struktur konnten, wie oben gezeigt wurde, erst als gesichert gelten, nachdem das Mikroskop die genauere Erkenntnis der Strukturen und ihres Wesens vermittelt hatte, und die Mitwirkung des Alters für das System konnte erst ausgeschlossen werden, nachdem durch das Mikroskop der sichere Nachweis geführt war, daß in allen wesentlichen Zügen völlige Übereinstimmung zwischen älteren und jüngeren Gesteinen besteht. Für Systeme auf mineralogischer Grundlage brachte das Mikroskop zunächst die endgültige Beseitigung der dichten Gesteine und die Möglichkeit ihrer Einreihung in das System, ferner den Ausbau des Systems selbst hauptsächlich für die durch Feldspatvertreter (neben oder ohne Feldspate) charakterisierten Gruppen. Das wichtigste Ergebnis für die auf mineralogischer Grundlage ruhenden Systeme war aber, so widerspruchsvoll es im ersten Augenblick klingen mag, die sich langsam, aber unaufhaltsam durchringende Erkenntnis, daß für ein System die stoffliche Zusammensetzung auf rein mineralogischer Grundlage nicht verwertet werden kann.

Der erste Versuch, die Eruptivgesteine auf Grund ihres mikroskopisch festgestellten Mineralbestandes zu gruppieren, findet sich bei F. ZIRKEL: Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine (Leipzig 1873); allerdings betont der Verfasser ausdrücklich, daß den Zwecken des Buches entsprechend auf eine systematische Gruppierung wenig Wert gelegt wird. Die spärlichen, keine farblosen Gemengteile enthaltenden Gebilde werden in diesem Werke von der Hauptmasse der Feldspate oder Feldspatvertreter führenden Gesteine abgetrennt, und diese in I. Orthoklasgesteine, II. Plagioklasgesteine, III. Nephelingesteine, IV. Leucitgesteine geteilt. Die I. Orthoklasgesteine zerfallen in solche 1. mit Quarz (Granit, Quarzporphyr, Liparit), 2. ohne Quarz, mit oder ohne Plagioklas (Syenit, quarzfreier Porphyr, Trachyt), 3. ohne Quarz, mit Nephelin oder Leucit (Foyait und Miascit, Phonolith, Sanidin-Leucitgesteine): die II. Plagioklasgesteine werden nach dem herrschenden farbigen Gemengteil weiter zerlegt in Gesteine 1. mit Hornblende (Quarzdiorit. Diorit, Porphyrit, Dacit, Andesit), 2. mit Augit (Diabas, Augitporphyr. Melaphyr (Augitandesit), Feldspatbasalt), 3. mit Diallag (Gabbro), 4. mit Hypersthen (Hypersthenit), 5. mit Glimmer (Glimmerdiorit), 6. mit Olivin (Forellenstein) (S. 289 ff.).

Wenn die ganze Gliederung nicht deutlich Übergangscharakter und somit erkennbare Keime zu einer fortschreitenden Entwicklung an sich trüge, müßte man sie vom systematischen Standpunkt aus besonders wegen der zum Auseinanderreißen nächstverwandter Gesteine führenden Betonung der farbigen Gemengteile in der Reihe der Plagioklasgesteine geradezu als einen Rückschritt bezeichnen. Nicht geklärt ist in diesem Werke die Stellung zur Plagioklasfrage; offenbar sind es weniger theoretische Erwägungen, als vielmehr die damals noch bestehende Unmöglichkeit, die Zusammensetzung der Plagioklase im Dünnschliff zu ermitteln, die im Gegensatz zu der Tabelle in der Petrographie von 1866 zum Verzicht auf eine Einteilung der Plagioklasgesteine nach der Beschaffenheit dieses Gemengteils geführt hat - wenigstens weist darauf der Satz bei der Besprechung der Diabase: "Zwei verschieden geartete trikline Feldspate sind aber bis jetzt noch niemals nebeneinander leibhaftig aus einem und demselben Gestein analysiert worden" (S. 407).

Den ausschlaggebenden Grund gegen eine Einteilung der Plagioklasgesteine nach der Natur ihres Feldspates in Oligoklasgesteine, Labradoritgesteine, Anorthitgesteine usw. gibt H. Rosenbusch in der ersten Auflage seiner Mikroskopischen Physiographie der Mineralien und Gesteine (Bd. II, 1877) an; nachdem er einige andere Gründe gegen ein derartiges System aufgezählt hat, fährt er fort: "Endlich aber, und diese Tatsache muß ganz besonders betont werden, geht die besprochene Klassifikation von der stillschweigenden oder ausgesprochenen, auch noch in neuerer Zeit lebhaft verteidigten Anschauung aus, daß in einem Gestein überall nur ein trikliner Feldspat und stets derselbe auftrete. Es ist mir nicht bekannt, daß diese Annahme sich auf irgendwelche wissenschaftlich erwiesene Tatsache stütze, dazu müßten die Plagioklase eines Gesteinskörpers von verschiedenen Punkten desselben nach derselben Methode analysiert sein und selbst dann könnte man immer einwenden, daß die Analyse eines bestimmten Gemenges zweier trikliner Feldspate auf die Annahme eines einzigen zwischen ihnen liegenden Mischungsverhältnisses führen müßte. Dann aber ist für jeden, der die TSCHERMAK'sche Feldspattheorie für richtig hält, eigentlich von vorn herein diejenige Annahme die wahrscheinlichere, daß in den verschiedenen Plagioklas-Individuen eines Gesteins sehr oder doch in gewissen nicht zu engen Grenzen schwankende Mischungsverhältnisse von Albit und Anorthit vertreten sein werden. Ja es ist sogar von berufenener Seite und mehrfach der positive chemische Nachweis ge-

liefert worden, daß in ein und demselben Gesteine verschiedenartige

Plagioklase nebeneinander auftreten" (S. 239).

Die Folge dieser richtigen Erkenntnis ist wieder die zu starke Betonung der verschiedenen farbigen Gemengteile für das System; die alten und stets als zusammengehörig empfundenen Familien fügen sich teilweise nur mit Zwang, teilweise gar nicht einer Einteilung in Plagioklas-Glimmer-Gesteine, Plagioklas-Hornblende-Gesteine, Plagioklas-Augit-Gesteine, Plagioklas-Enstatit-Gesteine; damit der Familie der Gabbros ihre Selbständigkeit gewahrt bleiben kann, erhalten sie eine fast isolierte Stellung als Plagioklas-Diallag-Gesteine. Die bekannte Tabelle von 1882 (dem Aufsatz "Über das Wesen der körnigen und porphyrischen Struktur bei Massengesteinen" beigegeben, vgl. oben S. 198) enthält zwar einzelne Milderungen — so werden die durch Biotit und Amphibol charakterisierten Plagioklasgesteine zusammengefaßt — in der Hauptsache gibt sie aber die soeben dargelegte Auffassung wieder, so daß beispielsweise die Gabbros und die Basalte nach ihrem Mineralbestand in verschiedene Gruppen gestellt werden.

Im Gegensatz hierzu enthält die Minéralogie Micrographique von F. Fouqué und A. Michel-Lévy (1879) eine Tabelle, in der die Eruptivgesteine (und zwar in den beiden durch die structure granitoïde und die durch die structure trachytoïde charakterisierten Hauptgruppen getrennt) nach den Gemengteilen der "seconde consolidation" mit besonders starker Betonung der Natur des Plagioklases nach mineralogischen Grundsätzen angeordnet werden. Bei den durch Vorwiegen von Feldspat charakterisierten Gesteinen wird eine série andésitique (mit Oligoklas als herrschendem Plagioklas), eine série labradorique und eine série anorthique gleichwertig mit der série orthique (mit Orthoklas. Mikroklin und Albit) unterschieden; demgemäß finden sich die auf Grund der zum Plagioklas hinzutretenden farbigen Gemengteile als Diorite, Diabase, Gabbros, Basalte bezeichneten Gesteine nebeneinander in verschiedenen séries, beispielsweise als Gabbro andésitique, Gabbro labradorique, Gabbro anorthique aufgeführt. Hier wurde also an der alten Auffassung festgehalten, daß in jedem Gestein, wenigstens für die Bildungsperiode des größten Teils seiner Gemengteile, nur ein Feldspat herrschend sei, wenn auch die alten Gesteinsfamilien Gebilde mit sehr verschiedenen Feldspaten enthalten und daher zerlegt werden müßten.

Gleichfalls ausschließlich auf den Mineralbestand begründet ist die Einteilung der beiden durch ihre Struktur unterschiedenen Hauptgruppen in der zweiten Auflage von F. Zirkel's Petrographie von 1893, wie die oben auf S. 201 erwähnte, vielfach auch in andere Lehr- und Handbücher übergegangene Tabelle zeigt (Bd. I, S. 834,

835); auf eine bestimmende Mitwirkung der chemischen Zusammensetzung wird ausdrücklich verzichtet. "Ordnet man die Gesteine in erster Linie nach mineralogischer Zusammensetzung und Struktur. so begibt man sich der Möglichkeit, sie gleichzeitig auch direkt nach der chemischen Zusammensetzung zu gruppieren, da chemische Reihung und mineralogische Anordnung sich nicht genau decken. Nur die normalen Varietäten der Gesteine, diejenigen mit dem mehr oder weniger typischen Quantitätsverhältnis der Gemengteile zeigen eine Annäherung an eine durchschnittliche chemische Zusammensetzung. Erhöbe man, was übrigens niemals geschehen ist, die chemische Zusammensetzung auf Kosten der mineralogischen zu dem in erster Linie geltenden Klassifikationsprinzip, so würde eine völlige Auseinanderlösung geologisch und mineralogisch eng verwandter Dinge notwendig sein und überhaupt der bisherige Gesteinsbegriff und Namen ganz verlassen werden müssen" (S. 837). Auf die Art der mineralogischen Gruppierung näher einzugehen, erübrigt sich an dieser Stelle infolge der weiten Verbreitung, die gerade diese Tabelle gefunden hat.

Wie oben nachgewiesen wurde, setzte H. Rosenbusch in der grundlegenden zweiten Auflage seiner Physiographie von 1887 an Stelle der Einteilung nach der Struktur eine auf die strukturellen Verhältnisse der Eruptivgesteine begründete geologische Einteilung; das gleiche Werk enthält auch den Beginn der Abkehr von einer rein mineralogischen Verwertung der stofflichen Eigenschaften der Gesteine für das System. Zur Geltung kommt diese Auffassung weniger durch ausdrückliches Hervorheben des neuen Gesichtspunktes, als durch die Einteilung selbst: es werden nicht mehr die Gesteine nach ihrer mineralogischen Zusammensetzung zusammengefaßt, sondern die Tiefengesteine in die Familien der granitischen Gesteine, der syenischen Gesteine, der Eläolithsyenite, der Diorite, der Gabbros usw. zerlegt, und die Effusivgesteine als die Ergußäquivalente der betreffenden Familien bezeichnet. Weise erhalten die Familien, wenn sie sich auch nach ihrer mineralogischen Zusammensetzung definieren lassen, doch den ihren natürlichen Verhältnissen entsprechenden Spielraum in bezug auf ihre Komponenten: so finden die Augitdiorite den ihnen zukommenden Platz, den sie bei streng mineralogischer Einteilung niemals erhalten könnten, die Norite bilden mit den Gabbros im engeren Sinne eine Familie, und die Melaphyre und Basalte erscheinen als die Ergußäquivalente dieser Gabbrofamilie. Somit wird der Reihencharakter der Gesteine zum Ausdruck gebracht; gleichzeitig aber mußte diese Auffassung die Systematik im weiteren Verlauf der Entwicklung zu schärferem Betonen der chemischen Zusammensetzung führen.

Auf den gleichen Weg drängte die Erforschung des Wesens der Ganggesteine, die hier zum ersten Male, allerdings zunächst noch auf wesentlich geologischer, untergeordnet struktureller Grundlage aufgestellt wurden, und ebenso die stärkere Betonung, die wieder der Zusammensetzung der Plagioklase zuteil wurde. Die durch das Mikroskop herbeigeführte Erkenntnis, daß in dem gleichen Gestein verschiedene Feldspate auftreten können, und daß ein morphologisch einheitliches Individuum häufig sogar von verschieden zusammengesetzten Zonen aufgebaut wird, hatte zunächst einen Verzicht auf eine bisher übliche Einteilung nach der Natur der Plagioklase veranlaßt; jetzt zeigte sich, daß beispielsweise in den Dioriten die sauren, in den Gabbros die kalkreicheren basischeren Mischungen vorwiegen. Diese Tatsache wurde in die mineralogische Definition aufgenommen; in ihrer weiteren Verfolgung brachte sie die Erkenntnis, daß das Verhältnis der im Gestein vorhandenen Albitund Anorthitmolekel für die Natur des Gesteins besonders wichtig sei, und wies somit gebieterisch auf eine chemische Betrachtung der Gesteine hin.

Diese Entwicklung mußte dazu führen, neben der schon früher zur Geltung gekommenen Bewertung des Mengenverhältnisses der farblosen und der farbigen Gemengteile, in höherem Maße, als es bisher geschehen war, bei der Einteilung der Eruptivgesteine nach der Natur der Feldspate "nicht nur die qualitative mineralogische Zusammensetzung, sondern auch die quantitativen Relationen der chemischen und mineralogischen Mischung bei der systematischen Einteilung zu berücksichtigen" (W. C. Broegger: Die Gesteine der Grorudit-Tinguait-Serie S. 92, Skrifter udgivne af Videnskabsselskabet; Kristiania 1894). Von diesem Standpunkt ausgehend. gelangte Broegger im Anschluß an die Untersuchung der Monzonite der Umgegend von Predazzo, die, wie Broegger betont, J. Lemberg schon 1872 als ein Gestein bezeichnet hatte. "das seiner Konstitution nach zwischen Syenit und Diorit zu stellen ist", zur Aufstellung einer besonderen Unterordnung der Orthoklas-Plagioklas-Gesteine. Diese in ihrer Allgemeinheit als Monzonite im weiteren Sinne benannte Unterordnung enthält Mittelglieder zwischen Graniten und sauren Quarzdioriten, die sauren Quarzmonzonite oder Adamellite, zwischen Quarzsyeniten und mittelsauren Quarzdioriten, die mittelsauren Quarzmonzonite oder Banatite, zwischen Syeniten und Dioriten (beides quarzfreie Gesteine), die Monzonite im engeren Sinne, und schließlich basische, zu den Gabbros hinüberführende Gesteine, Olivinmonzonite (Die Eruptionsfolge der triadischen Eruptivgesteine bei Predazzo in Südtirol S. 53 ff., S. 58 ff., Kristiania 1895). Die Abgrenzung der einzelnen Untergruppen betont weniger die mineralogische als die chemische Zusammensetzung der Gesteine, die im letzten Grunde auch die Ausscheidung der Orthoklas-Plagioklas-Gesteine überhaupt veranlaßt hat.

Die entsprechende Erscheinung, mineralogische Definition der Gesteine innerhalb der nach chemischen Grundsätzen unterschiedenen Gruppen und Reihen, findet sich in fast allen späteren Systemen, mögen sie nun die Rolle der chemischen Zusammensetzung ausdrücklich betonen, wie es in den bekannten Tabellen zur Gesteinskunde von G. Linck der Fall ist, oder auf den ersten Blick sich auf die mineralogische Zusammensetzung zu beschränken scheinen, wie in E. Weinschenk's Spezieller Gesteinskunde. Die Besprechung dieser Klassifikationen gehört somit in den der Einwirkung der Chemie gewidmeten Abschnitt.

#### Anhang.

Gegenüber diesen Bestrebungen, zu einem natürlichen System der Gesteine zu gelangen, und gegenüber der stets wachsenden Rolle, die der chemischen Zusammensetzung bei diesen Versuchen zugeteilt wird, muß der jüngste Versuch, Gesteine tabellarisch lediglich nach der mineralogischen Zusammensetzung mit Berücksichtigung der ausschließlich makroskopisch wahrnehmbaren Strukturverhältnisse anzuordnen, in dem ersten Bande des Werkes von J. P. Iddings, "Igneous Rocks" (New York 1909) besonders hervorgehoben werden. Unter vollem Verzicht auf die Entstehungsweise der Eruptivgesteine will die Iddings'sche Tabelle lediglich den mineralogisch-strukturellen Befund zum Ausdruck bringen; sie ist daher der Ausdruck eines bewußt und beabsichtigt künstlichen Systems im Gegensatz zu allen anderen, die nach dem oder besser nach einem natürlichen System streben.

Die Tabelle selbst zerlegt die Gesamtheit der Eruptivgesteine in 5 Vertikalreihen (I—V) nach dem oder den unter den farblosen Gemengteilen vorwiegenden Substanzen; diese Reihen werden durch horizontale Linien nach der Beschaffenheit des herrschenden Feldspats eingeteilt und in Gesteine mit herrschendem Alkalifeldspat (A), mit herrschenden sauren Plagioklasen (B) und mit herrschenden basischen Plagioklasen (C) zerlegt. Jede dieser Horizontalreihen zerfällt in zwei Unterabteilungen, je nachdem wenig oder viel farbige Gemengteile vorhanden, die Gesteine also leukokrat (1) oder melanokrat (2) sind; als letzte Horizontalreihe werden die ausschließlich oder fast ausschließlich aus farbigen Gemengteilen aufgebauten Gesteine als (3) der durch basischen Plagioklas charakterisierten

·
349).
30
oo Î
34
S. 348,
si.
H.
(Bd
52
Rocks
E E
702
0.0
ne
Igneous
5
DINGS
DI
_
FD.
<u>_</u>
מט
ans
0)
6
a p
L

	A. Alkalic Feldspars.						
,	1. Little ferro	ಡ	2. Much ferromagnesian minerals.				
Pocks Characterized by Feldspathoids.	Urtite, sussexite, sodalite- rock, tawite.		Ijolite, nephelinite (in (part), missourite, ja- cupirangite.	Orendite, wyomingite.  or Nephelinite (in part), hailynophyre, noseanite, nephelite-basalt, leucitite, leucite-basalt, madupite, mellite-basalt, venanzite, enktolite.  Camptonite (in part), \$\beta\$ Monchiguite, fourchite, almoite.			
IV.  Rocks Characterized by Feldspar and Feldspathoids.	Nephelite (eleolite) -syenite, litchfieldite, marinpolite, ditroite, miascite, sodalite-syenite, cancrinite-syenite, foyaite, laurdalite, lujaurite, pseudoleucitesyenite, borolanite.	. (c) Phonolite, apachite, leucite-phonolite, leucito-phyre.  (in b) Tinguaite, leucite-tinguaite, nephelite-rhombentite.  (in porphyry.	Nephelite-malignite, shonkinite (in part).	. a) Orendite, wyomingite.  mi-\beta) Camptonite (in part),  monchiguite (in part).			
III. Rocks Characterized by Feldspar.	Syenites, aplite, pegmatite, Nephelite (eleolite) -sye- Urtite, sussexite, sodalite mite, nordmarkite, pulaskite, riupolite, dire, tine, tines, tines	Trachytes, domite	Shonkinite (in part), malignite Nephelite-malignite, (in part).	<ul> <li>α) Mica-trachyte.</li> <li>β) Syenitic lamprophyres, minette, vogesite.</li> </ul>			
II. Rocks Characterized by Quartz and Feldspar.	Quartz veins, Granites, aplite, pegma-syenites, itte, alshachite, alasmatites (in kite, quartz-lindoite, part).  part).  Quartz veins, Granites, aplite, pegma-lestiwar duartz-lindoite, mite, no mpteki charnokite, rapakiwi, granite-porphyry.	(a) Rhyolites, liparite, tordrillite, pantellerite, quartz-pantellerite, comendite, dacite (in part), nevadite, etc., quartz-porphyry, groru-b) dite, quartz-traquaite, paisanite, ailsyte, quartz-prophyre, quartz-porphyrite, dacite-porphyry in part, felsite (in part), granophyre etc.					
L. Rocks Chiefly Quartz			•				
	.els19nim nsi	S. Much ferromagnesian minerals. 2 ~ ~					
	A. Alkalic Feldspars.						

B. Calci-Alkalic Feldspars.			C. Soda-Calcic Feldspars.			(AB) C.			
1. Little ferromagnesian minerals.			Much n. m.	1. Little ferromagnesian minerals.		2. Much f-m. m.		3. Chiefly ferro- magnesian minerals.	
	Q	ಡ	٩	ಡ	Q	ශ්	Q	ಡ	Q
	•	•		•	٠	•	•	•	•
	•		•						
_	•								
	•								
	•								
	•								
	•								
	, e	•	•		ē				
	hri		•	•	ani		,		
	epl		•	•	ass		£		
	4-	art	•		e-p		part)		
	cit	ď	1.		cit		(in I		
	leu	i			leu	6			
	Tephrite,leucite-tephrite, kulaite.	olivine-monzo-Theralite (in part)	$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ Farrisite	Teschenite	lpha)Basanite,leucite-basanite		$\alpha$ ) Basanites		
÷ .	Tephrit kulaite	Ħ	ris	en	ani		ani		
parel	Cult	ега	Far	sch	as		38.8		
-	(α) I	Į.	3) 7	Les	z)B		E) E		
220		0 0	camp-	no-cs-ite,		-6	-	900000	•
, another (in part), undin part), ornoite, gabbro ant), essexite (in part), hite (in part), lucitte.	yulsinite, ciminite, trachy- ite, trachydolerite, bana- shoshonite, monhadeite, ite, aleutite, verite, sanu- mijakite, basalt (in part). ette, andestite-porphyry, yrite, weiselbergite, pro-	entallenite, olivine-monzo- nite, durbachite, vaugnerite	·w	Anorthosite, kyschtymite, keda- bekite, gabbro, hyperite, no- rite, troctolite, eucrite, es- sexite (in part), beerbachite, dolerite, diabase (in part).	a) Basalt (in part), tachylyte.  β) Melaphyre, diabase (in part) proterobase, ophite, variolite.	allivalite,		ridotites, wehrlite, eulysite, harzburgite, saxonite, lherzo-lite, kie, cortlandite, seyelite, kimberlite, dunite, proxerite, ariegite, hornblendite, magnetite olivenite, titaniferous magnetite rock.	٠.
gal cii	tra baldald aldald rph	no		acles, k	rte oli	V B	ite	tit	rt
E in C	te, irte, je	n.	te.	rerite 1	yly ari		in	ek elitte	pa
rt), ornoite, gabbi essexite (in part in part), luciite.	Isinite, ciminite, tra trachydolerite, k shonite, monhali aleutite, verite, i kite, basalt (in j andesite - porph te, weiselbergite,	ine va	spessartite, art).	ymite, ke hyperite, eucrite, beerbach (in part)	e (		.00	ro rite	i,te
rt), ornoi essexite in part),	dol dol dol sit	e, i	. ss	#4	ta bas	part),	Ę.	te he du te	augitite hyry (in
sez ps	by ite ite	pi o	t,	sc.	ia,	ar	t ba	sa s	ung Vr3
part), essette (in 1	rac rac leu am am	ac]	pan	site, kyscht, gabbro, l troctolite, (in part), te, diabase	pa d		pa 2	wehrlite, ie, saxonitie, cortland rlite, dunit agite, etc. gite, horr - olivenite gnetite ro	by a
pal bal	alsi ost sak jak	13 G	ite	gran occurrence	in 17e,	E G	n (2)	s, ite	ite
rite (in p (in part) malchite	Latite, vulsinite, ciminite, trandesite, trachydolerite, kite, shoshonite, monhal andesite, aleutite, verite, kite, mijakite, basalt (in Graufeite, andesite - porppyrite, ueiselbergite, pyllite.	Kentallenite, nite, durbac	Absarokite	lorthosite, kyschtymite, ked bekite, gabbro, hyperite, n rite, troctolite, eucrite, e sexite (in part), beerbachit dolerite, diabase (in part).	Basalt (in pa Melaphyre, proterobase,	- ==	Basalt (in part) Diabase (in part), odinite.	Peridotites, wehrlite, eu harzburgite, saxonite, lite, picrite, cortlandtite lite, kimberlite, diallagite, etc., write, ariegite, hornble magnetite olivenite, ferous magnetite rock.	Limburgite, augitite
le co	Latite, sandesii kite, sandesii kite, n Gaute porphy	e all	sar rsc rite	northe bekite rite, sexite doleri	sal	Gabbro	sal	lour se	n proposition
rite (in puralle)	Latite andes kite, andes kite, Gaut porph	i i i	A P Ke ton	rit do	Me	rbb ha	Ba	fen ritities for a second	Pir
	8	K	3.6	- A	उन्	Ğ	30	Pe	α) Limburgite, εβ) Picrite-porph
da- (in	dacite (in part), c) Latite, vulsinite, ciminite, trachy- andesite, trachydolerite, bana- kite, shoshonite, monialdeite, andesite, aleutite, verite, sanu- kite, mijakite, basalt (in part). kite, mijakite, basalt (in part). gry, quartz- porphyrite, weiselbergite, pro- pylite.			÷		•			•
quariz-giorite tonalite, ada- banatite (in	n part), y, da- quartz-		•	(in part)				•	•
te,	in 'ry,		•	T U		•		•	•
aliati	hy hy		•	5	rt).	•		•	•
quartz-glorite , tonalite, ada- banatite (in	<ul> <li>α) Dellenite, dacite (in paroleanite.</li> <li>β) Dellenite-porphyry, cite-porphyry, porphyrite.</li> </ul>		•	9	part).				
عبرت	in the second		•	orite	g				•
- T	α) Dellenite, volcanite. γοlcanite β) Dellenite cite-porpi porphyri							•	
(in pard mellite, part).	Dellenite, volcanite  Dellenite  cite-porp			Quartz-di	α) Dacite				
(in part)	olo Jel jite			ar	Dac				
	x) I (2) I (3) I (2) I			n <sub>O</sub>	(S)				
		-							
g g Q			ಹೆ	α	ಡೆ	,0	8	Q	
	slsranim		.m-i	minerals.	nesian		m-i		
nsiesnya	1. Little ferroms	do	M.S. Mu	2. Much 1. Little ferromag-		-orrel TheidD &			
barp.	GDIO.T OURWING	OTPO	·a	suggara.	aicie i	oas-c	S '0	(AB) C.	
(AB) C. Soda-Calcic Feldspars. B. Calci-Alkalic Feldspars.									

Abteilung III C angeschlossen, wobei man einen Hinweis auf ihr Vorkommen in den durch Feldspatvertreter gekennzeichneten Abteilungen IV und V vermißt. Jede durch diese mineralogische Gliederung geschaffene Abteilung wird nach der Struktur in phanerokristalline (a) und (teilweise oder ganz) aphanitische (b) Gruppen, die letzteren wieder nach ihrem Habitus in solche von jugendlichem Typus ( $\alpha$ ) und solche von älterem Aussehen ( $\beta$ ) zerlegt; die Verschiedenheit der Struktur und des Habitus wird durch verschiedene Lettern zum Ausdruck gebracht, wie die abgedruckte, dem Iddings'schen Werke entnommene Tabelle zeigt (l. c. S. 347—350).

Die Tabelle ist offenbar durch die Überzeugung des Verfassers entstanden, der Aufbau eines natürlichen, auf genetischer Grundlage allen stofflichen und strukturellen Beziehungen gerecht werdenden Systems der Gesteine sei eine unlösbare Aufgabe; sogar dem scheinbar einfacheren, bewußt archaistischen Versuch schickt er eine Bemerkung über die Unmöglichkeit voraus, die mannigfachen Verhältnisse, wie sie mineralogische Zusammensetzung und makroskopisch wahrnehmbare Struktur bieten, in einer Ebene vollständig zum Ausdruck bringen.

Dieses "Qualitative Mineralogical System" erscheint Iddings ebenso unzureichend, wie alle bisher unternommenen Versuche, sich einem natürlichen System zu nähern; er versucht daher, auf zwei verschiedenen Wegen einerseits zu einer zwar nicht systematischen, aber naturgemäßen Anordnung der Gesteine zu gelangen, andererseits ein zwar nicht auf den natürlichen Beziehungen der Eruptivgesteine zueinander beruhendes, aber doch nach logischen, auf alle hierher gehörigen Gebilde gleichmäßig anwendbaren Grundsätzen aufgebautes künstliches System durchzuführen.

Die erste Absicht ist noch nicht zur Ausführung gekommen, doch stellt Iddings in der Vorrede zum ersten Band für den zweiten Teil seiner Igneous Rocks eine Anordnung in Aussicht "according to groups as they occur in different regions, or petrographical provinces" (l. c. S. IV). Durch diese Anordnung wird ein Gedanke systematisch durchgeführt werden, den H. Vogelsang schon 1872 in seinem oben erwähnten Aufsatz "Über die Systematik der Gesteinslehre und die Einteilung der gemengten Silikatgesteine" (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., Bd. 24, S. 507 ff.) ausgesprochen hatte; hier empfiehlt er die "Gruppierung nach geognostischen oder, sofern dies weniger praktisch, nach einfach geographischen Bezirken" (S. 523) und betont die "sehr bemerkenswerte Tatsache, die, wie mir scheint, bisher nicht die gebührende Beachtung gefunden hat, daß gleichartige Vorkommnisse so häufig in größerer Zahl zusammengedrängt sind; und dabei zeigen die Gesteine eines solchen Gebietes, sofern sie demselben

Typus angehören, in allen individualisierenden Eigenschaften, nicht nur in den Lagerungsverhältnissen, sondern vornehmlich auch in den untergeordneten substantiellen Eigentümlichkeiten, Korngröße, Entwicklungszustand der Grundmasse, relative Menge und Größe der Einsprenglinge, Strukturverhältnisse usw. eine deutliche Übereinstimmung oder lassen doch eine einfache Gruppierung hervortreten. Man kann also in Wirklichkeit, abgesehen von allen geographischen oder orographischen Verhältnissen, allein nach den petrographischen Merkmalen der Massen geognostische Bezirke abgrenzen, die untereinander verschieden, innerhalb der einzelnen Gebiete eine große Übereinstimmung oder Analogie der Vorkommnisse darbieten (S. 224, 225)."

Das künstliche System, das nach Ansicht der amerikanischen Schule au die Stelle der bis jetzt durchgeführten Versuche, sich einem natürlichen System zu nähern, treten soll, ist die bekannte "Quantitative Classification of Igneous Rocks" von W. Cross, J. P. Iddings, L. V. Pirsson und H. S. Washington (1903); sie beruht auf chemischer Grundlage und weist somit auch, wie die ganze Entwicklung der Systematik am Ende des 19. Jahrhunderts überhaupt, auf die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine als wichtigste und für die Klassifikation ausschlaggebende Eigenschaft.

Die Rolle, zu der die Chemie im Laufe der Entwicklung der Petrographie für die Systematik der Eruptivgesteine berufen wurde, und die Bedeutung, die sie für die Einteilung dieser Gebilde gegenwärtig erlangt hat, beansprucht eine besondere Abhandlung, die in dem vierten Bande dieser "Fortschritte" erscheinen soll.

# Zur Klassifikation der metamorphen Gesteine.

Von

#### U. Grubenmann,

Zürich.

Mit 1 Figur.

#### Literaturyerzeichnis.

- F. Becke, Die Entstehung des kristallinen Gebirges. Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, 1909.
- 2. -, Fortschritte auf dem Gebiete der Metamorphose. Diese Fortschr., Bd. 1, 1911.
- 3. L. Leigh Fermor, The Manganese-Ore Deposits of India, Part. I—III. Memoirs of the geological Survey of India, Calcutta 1909.
- On the age and continuation in depth of the Manganese-ores of the Nagpur-Bakaghat Area, Central Provinces. (Conclusions as to the Origin of the Gondite Series and the associated Manganese-ores.) Records Geol. Surv. of India, 1911.
- 5. V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet, 1911.
- Anwendung der Phasenregel auf Silikatgesteine. Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 17, 1911.
- —, Über die Anwendung der Phasenregel auf die Gesetze der Mineralassoziation. Centralbl. f. Mineralogie, Jahrg. 1912, Nr. 18.
- —, Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der Phasenregel. Zeitschr.
  f. anorg. Chem., Bd. 71, 1911.
- --, Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose, mit Beispielen aus der Geologie des südlichen Norwegens, 1912.
- U. Grubenmann, Prinzipien und Vorschläge zu einer Klassifikation der kristallinen Schiefer. Compt. rend. d. X. internat. Geologenkongr. in Mexico, 1906.
- --, Die kristallinen Schiefer. Eine Darstellung der Erscheinungen der Gesteinsmetamorphose und ihrer Produkte. 2. neu bearbeitete Auflage, Berlin 1910.
- Mineralbildung und Gesteinsbildung auf dem Wege der Metamorphose. Handwörterbuch d. Naturwissensch., VI. Bd., Jena 1912.
- J. Königsberger, Die kristallinen Schiefer der zentralschweizerischen Massive und Versuch einer Einteilung der kristallinen Schiefer. Compt. rend. des XI. internat. Geologenkongr. in Stockholm, 1910.
- P. Niggli, Die Chloritoidschiefer und die sedimentäre Zone am Nordostrand des Gotthardmassives. Beitr. z. geol. Karte d. Schweiz, N. F. 36. Lief. 1912.

- 15. P. Niggli, Die Gasmineralisatoren im Magma, 1. u. 2. Mitteil. Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 75 u. 77, 1912.
- 16. -, Die Gase im Magma. Centralbl. f. Mineralogie, Jahrg. 1912, Nr. 11.
- 17. -, Die gasförmigen Mineralisatoren im Magma. Geolog. Rundschau, Bd. III, 1912.
- 18. E. S. Shepherd u. G. A. Rankin, Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Mitteil. a. d. geophysikal. Laborat. d. Carnegie-Institution in Washington. Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 68, 1910.

Eine befriedigende und wissenschaftlich fundierte Systematik irgendeiner Klasse von Naturobjekten ist erst dann möglich, wenn ihre genetischen Verhältnisse und damit ihr natürlicher Zusammenhang im wesentlichen aufgeklärt sind; bis dahin kann jede Einteilung solcher Objekte keine andere Bedeutung besitzen als die einer leichteren Übersichtsgewinnung. Welche Merkmale hierzu gewählt werden, ist ziemlich gleichgültig, vorausgesetzt, daß sie umfassend genug und klar kennzeichnend sind. Es liegt in der Natur der Sache und ist bedingt durch den Gang unseres Naturerkennens, daß jede Systematik den Weg vom bloß beschreibenden zum genetischen Einteilungsprinzip zu durchlaufen hat.

Für die Systematik der metamorphen Gesteine gestaltete sich derselbe insofern etwas eigenartig, als die rein deskriptive Periode zum großen Teil in jene Zeit fällt, in welcher jene Gesteine noch nicht scharf von den anderen gesondert waren und sie nach ihrer Bildungsweise entweder den Sedimenten oder den Erstarrungsgesteinen zugerechnet wurden. Sobald aber das Wesen der Metamorphose mit den bei ihr wirksamen physikalisch-chemischen Gesetzen aufgeklärt wurde und sie den anderen gesteinsbildenden Prozessen entgegengestellt werden konnte, war damit auch für die metamorphen Gesteine die Abgrenzung vollzogen: ein Gestein ist dann zu den metamorphen zu rechnen, wenn seine wesentlichen Eigenschaften (nach Komponenten, Struktur und Textur) durch den Vorgang der Metamorphose erworben worden sind. — Die gleichen Gesetze aber, die der letzteren zugrunde liegen, erschließen, wie später im speziellen gezeigt werden soll, auch den natürlichen Zusammenhang der verschiedenen Arten der metamorphen Gesteine. Ein kurzer Überblick über die Entwicklung ihrer Systematik wird am besten das bis heute Erreichte festzustellen gestatten.

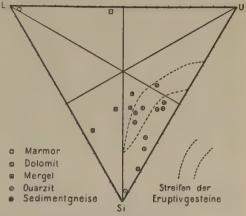
Die beiden für die Gesteinskunde grundlegenden und allgemein bekannten Lehrbücher von F. Zirkel und H. Rosenbusch verzichten noch auf eine eigentliche Systematik der metamorphen Gesteine. Der erstere unterscheidet drei Gesteinsklassen: neben den Erstarrungsgesteinen und den Sedimenten die kristallinen Schiefer als das Ur-

gebirge, welches die Sedimente vom Cambrium an unterlagert. Immerhin werden auch jüngere metamorphosierte Sedimente noch mit einbezogen, während umgewandelte Massengesteine jeder Art ausgeschlossen bleiben. Die Fassung des Begriffes "kristalline Schiefer" ist hier also wesentlich geologisch. Auch bei Rosenbusch bilden dieselben eine dritte Gesteinsklasse und umfassen die "wesentlich unter Mitwirkung geodynamischer Phänomene zur geologischen Umgestaltung gelangten Eruptivgesteine und Sedimente". Sie werden somit insbesondere vermittels des Begriffes der Dynamometamorphose von den beiden anderen Gesteinsklassen abgegrenzt; die Gesteine der Kontaktmetamorphose und der Injektionsmetamorphose bleiben ausgeschlossen, ebenso nicht ganz konsequenterweise die Phyllite, welche mit den Tongesteinen zusammengefaßt wurden. Ersteres ist eine Folge auch von Rosenbusch's mehr geologischer Betrachtungsweise, die sich im allgemeinen wenig der physikalisch-chemischen anschließt, welch letztere notwendig zu einer einheitlichen Zusammenfassung aller metamorphen Gesteine führen muß. Innerhalb der kristallinen Schiefer scheidet Rosenbusch ebenso wie Zirkel nach den althergebrachten, historisch entwickelten Gruppen der Gneise, Glimmerschiefer, Talkschiefer usw. Die Worte GOETHE'S, welche er als Motto an die Spitze seines Abschnittes über die metamorphen Gesteine setzt: "Das Wahre fördert, aus dem Irrtum entwickelt sich Nichts, er verwickelt nur", zeigen, daß er vermeiden wollte, durch verfrühte und ungenügend fundierte Klassifikationsversuche unserer Erkenntnis falsche Bahn zu weisen und diese durch Umwege hintanzuhalten. Dadurch aber, daß er von jeder seiner Gruppen der kristallinen Schiefer die Ursprungsgesteine klarlegt und durch Analysen die Übereinstimmung im Chemismus des Eduktes und Produktes belegt, hat ROSENBUSCH sehr viel Grundlegendes für die Systematik der metamorphen Gesteine geschaffen.

Die größeren Spezialarbeiten der ersten Jahre dieses Jahrhunderts von Van Hise (Metamorphism of rocks), Becke (Struktur und Textur der kristallinen Schiefer) und Grubenmann (Kristalline Schiefer, 1. Teil, 1. Auflage) enthalten keine Klassifikationen. Sie legen aber das Wesen der Metamorphose dar und liefern damit die Basis für die Systematik, deren Aufbau dann im 2. Teil der kristallinen Schiefer des zuletzt Genannten zum erstenmal konsequent versucht wird. In zwei kleineren Arbeiten Becke's (1 und 2) finden sich verstreut einzelne Gedanken zur Systematik, aus denen ersichtlich ist, daß er den Charakter des Ausgangsgesteins, ob Sediment oder Erstarrungsgestein, als wesentliches klassifikatorisches Prinzip eines natürlichen Systems ansieht. Zur Klarlegung der Ausgangsgesteine wurde von ihm ein Projektionsverfahren ausgearbeitet, mittels dessen die Scheidung in Sedimentund Massengesteinsderivate in weitgehender Weise gelingt. In demselben werden die Bauschanalysen der Gesteine unter Eliminierung

des Sauerstoffs auf Atomprozente verrechnet und in drei Portionen geteilt: Si, die löslichen Basen K, Na und Ca = L und die unlöslichen Basen Al, Mg und Fe = U · Si + L + U werden alsdann auf 20 reduziert und bilden nunmehr die Projektionswerte für ein Osann'sches Projektionsdreieck. Bei diesen Projektionen zeigt es sich, daß die Analysenpunkte für die Erstarrungsgesteine und deren Abkömmlinge einen schmalen Streifen beschlagen, welcher in der beigegebenen Figur punktiert ist; die sedimentogenen Derivate sollen, mit wenigen Ausnahmen, außerhalb dieses Streifens fallen. Dies trifft in vollkommener Weise zu für die Abkömmlinge der karbonatischen und quarzitischen Gesteine, denn calcitische und dolomitische Marmore, Kalksilikatgesteine,

Kalkglimmerschiefer und Quarzite haben scharf gesonderte Projektionsorte. Dagegen lassen sich die Sedimentgneise, Glimmerschiefer und Phyllite, welche nach Becke in einem Streifen rechts von dem der Eruptivgesteine unterkommen sollen, von diesen häufig doch nicht mit der wünschenswerten Schärfe tren-Unter 10 aus dem nen. 2. oben erwähnten Teil kristallinen Schiefer zur Projektion verwendeten



Projektion nach F. BECKE.

Analysen von Derivaten klastischer Sedimente entfallen 4 in das Feld der Eruptivgesteine, 3 auf die Grenzlinie und 3 außerhalb des Feldes. Auch läßt sich in dem engen Bezirk, den die Massengesteinsderivate einnehmen, eine scharfe Trennung der verschiedenen Arten derselben kaum mehr durchführen.

Wo bei metamorphen Derivaten klastischer Sedimente die Si-, L-, J-Projektion versagt, soll nach Becke das Verhältnis K: Na: Ca für den Sedimentcharakter ausschlaggebend sein. Versuche mit einem Projektionsdreieck unter Verwendung der 3 genannten Größen haben ergeben, daß auf diese Weise eine Trennung der Eruptivgesteine mit K-Vormacht von den Sedimentgneisen, Glimmerschiefern und Phylliten nicht zu erzielen ist. Besser liegen die Verhältnisse für die Abscheidung der letzteren von Eruptivgneisen der Na-Vormacht, weil eine solche bei Sedimenten zu den Ausnahmen gehören dürfte. Nur wenn bei ihnen, wie z. B. bei den Paragonitschiefern, Na das K überwiegt, mischen sich ihre Analysenorte mit den Projektionspunkten der Natrongneise.

Im systematischen Teil der "kristallinen Schiefer" wurde vom Referenten der Vorschlag gemacht, die Projektionsmethode von Osann, die dieser mit so schönem Erfolge für die Massengesteine und auch schon für ihre metamorphen Abkömmlinge verwendet hatte, weiter auf sedimentogene Derivate auszudehnen. Dabei ergab sich, daß Sedimentgneise, Glimmerschiefer usw. im Projektionsdreieck ein gegen die Orthogneise gut abgegrenztes Feld einnehmen, weil bei jenen Alkalien und Kalk in der Regel in geringerer Menge, Magnesia und Eisen im Verhältnis zur Kieselsäure aber reichlicher vorhanden sind. als bei diesen. Dadurch wird der Projektionswert a kleiner, f aber größer als bei Orthogneisen. - Im weiteren soll ein besonderer Wert T den Tonerdeüberschuß pelitischer Derivate markieren, ein Wert M den Kalk, der nicht mehr an Tonerde gebunden werden kann, was besonders für Kalksilikatgesteine und Karbonate kennzeichnend ist. Diese beiden Werte treten allerdings nicht in die Projektion ein. Immerhin bleibt die Abtrennung der Kalksilikatgesteine eine unscharfe und für die fast monomineralischen Marmore und Quarzite versagt die Methode ganz. Eine Projektion erscheint aber für diese entbehrlich, da deren Stellung und Abgrenzung durch Mineralbestand und chemische Analyse genugsam klargelegt wird. Eine umfassende und allgemeiner befriedigende Projektionsmethode kann wohl nur aus einer noch besser abgeschlossenen Systematik sich ergeben, welche vermag, die natürliche Verwandtschaft aller in ihr zusammengefaßten Gesteine vollkommen klar zu legen. Freilich ist durchaus nicht a priori gewiß, daß eine solche für alle Gesteinsarten möglich ist. Sind doch nach dem Urteil der amerikanischen Petrologen schon für die verschiedenen Arten der Massengesteine die Schwierigkeiten, ihren natürlichen Zusammenhang klar zu legen, so groß, daß ihnen eine darauf gegründete Systematik wenigstens noch auf lange hinaus unmöglich erscheinen will, und ihre "Quantitative classification of igneous rocks" wird von ihnen als eine Tat der Resignation angesehen 1). In der Tat ist bis heute eine natürliche Systematik der Massengesteine nicht. erreichbar gewesen, denn es fehlt dafür einstweilen einerseits die umfassende Kenntnis aller paragenetischen Möglichkeiten, welche nur durch das Studium einer möglichst großen Zahl petrographischer Provinzen gewonnen werden kann und andererseits eine allseitig gesicherte Theorie der Differentiationsvorgänge.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse für eine Systematik der metamorphen Gesteine. Zwar ist auch für sie die Kenntnis der paragenetischen Möglichkeiten noch sehr unvollkommen, dagegen ist die Theorie der Metamorphose und damit der gegenseitigen Be-

<sup>1)</sup> WHITMAN CROSS, The natural Classification of igneous rocks. Quart. Journ. Geol. Soc., Aug. 1910.

ziehungen der metamorphen Gesteine in den Grundzügen doch soweit klar gelegt, daß der zu beschreitende Weg vollkommen übersehen werden kann. Der erste Klassifikationsversuch (vgl. 10 und krist. Schiefer II. Teil 1907) gründete sich, zunächst in rein qualitativer Weise, auf die Anwendung der allgemeinsten physikalisch-chemischen Gesetze, welche die Metamorphose beherrschen. Seither konnte durch strenger theoretische Behandlung des Stoffes, besonders durch Anwendung der Phasenregel und auch der Van't Hoffschen paragenetischen Diagramme die Methode systematisch vertieft und fester begründet werden, worin zugleich eine Bestätigung liegt, daß der eingeschlagene Weg der richtige sein dürfte.

Die leitenden Gedanken in der Aufstellung der Systematik waren zunächst die folgenden: Die Metamorphose unterscheidet und charakterisiert sich dadurch von den übrigen gesteinsbildenden Prozessen, daß ihr Objekt ein gegebenes festes Gestein ist. In demselben finden Umsetzungen zwischen den einzelnen Komponenten statt; neue Verbindungen entstehen und gleichzeitig werden andere aufgezehrt; stets treten aber nur minimale Partien des Gesteins in Reaktion, sei es mittels eines Lösungsmittels, sei es nur im Dampfraum. Auf jeden Fall handelt es sich also in der Gesteinsumwandlung um Systeme, in denen die Bodenkörper gegenüber der Lösung sehr stark vorherrschen.

Alle diese Verhältnisse führen zu einer großen Spezialisierung der die Reaktionen beherrschenden physikalisch-chemischen Gesetze, so daß die Metamorphose als ein durchaus selbständiger Prozeß betrachtet werden kann, der für die Systematik ihrer Produkte, die metamorphen Gesteine, in erster Linie bestimmend sein muß.

Die Erfahrung lehrt, daß gleiche metamorphe Gesteine im allgemeinen gleichen Gesamtchemismus besitzen, nicht aber liefert umgekehrt ein bestimmter Chemismus auch immer ein und dasselbe Gestein; vielmehr fällt stets eine mehr oder weniger große Anzahl Gesteinsarten oder -varietäten mit differentem Mineralbestand, oft durch Übergänge verknüpft, unter einen Chemismus. Die chemische Gleichheit von metamorphen Gesteinen gleicher Art ist im Vorgang der Metamorphose selbst begründet. Das endgültige Gleichgewicht, welches in einem vollständig umgewandelten Gestein vorliegt, ist weder ausschlaggebend abhängig von der Art der Reaktionen, die zu diesem Gleichgewicht führen, noch von der speziellen Art der auf einander reagierenden Komponenten, sondern einzig vom Gesamtchemismus des vorliegenden Eduktes. Ob ein Sericitphyllit sich gebildet hat entsprechend der Gleichung:

$$3\mathrm{Si}_3\mathrm{O}_8\mathrm{AlK} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{CO}_2 + \mathrm{nSiO}_2 = (\mathrm{SiO}_4)_3\mathrm{Al}_3\mathrm{KH}_2 + (\mathrm{n} + 6)\mathrm{SiO}_2 + \mathrm{K}_2\mathrm{CO}_3$$

also aus einem durch Orthoklas und Quarz gebildeten Gestein (z. B. Granitaplit) oder aber nach dem Vorgang:

 $3\mathrm{Si}_2\mathrm{O}_9\mathrm{Al}_2\mathrm{H}_4 + \mathrm{K}_2\mathrm{CO}_3 + \mathrm{nSiO}_2 = 2(\mathrm{SiO}_4)_3\mathrm{Al}_3\mathrm{KH}_2 + \mathrm{nSiO}_2 + \mathrm{CO}_2 + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O}_3$ d. h. aus einem quarzhaltigen Ton, ist für die Art des Schlußproduktes in Beziehung auf seinen endgültigen Mineralbestand von keiner Bedeutung.

Die mineralische Verschiedenheit bei gleichem Chemismus beruht darauf, daß jedes Mineral und jedes Gestein (Mineralkombination), innerhalb bestimmter Drucke und Temperaturen sein Existenzfeld hat und daß sich bei Überschreitung dieser physikalischen Grenzen aus den gegebenen Substanzen wieder andere Mineralien und neue Mineralgesellschaften bilden müssen. So tritt erfahrungsgemäß an die Stelle der für hohe Temperaturen geltenden Kombination (Augit, Anorthit) bei Temperaturabnahme und Anwesenheit von etwas Wasser die Mineralgesellschaft Chlorit, Zoisit, Albit.

Aus solchen Tatsachen und Beziehungen heraus erschien es naheliegend, ja geradezu geboten, die Gesteine von demselben Gesamtchemismus zu einer Gruppe zusammenzufassen und den unter verschiedenartigen Umständen gewordenen Mineralbestand an Hand der ihm entsprechenden Bildungsbedingungen in den Unterabteilungen zu fixieren. Eine zur Verfügung stehende reiche Zahl von quantitativen Gesteinsanalysen ließ es zweckmäßig erscheinen, vorläufig 12 Gruppen zu bilden; für jede derselben konnten nach dem Stande der Erfahrung prägnante chemische Merkmale aufgestellt werden, die zugleich zu einem charakteristischen Mineralbestand führten.

Es wurden folgende Gruppen kristalliner Schiefer unterschieden:

- 1. Gruppe: Alkalifeldspatgneise ("granitische und syenitische Gneise").
- 2. " Tonerdesilikatgneise ("Pelitgneise und Pelitschiefer").
- 3. " Kalknatronfeldspatgneise ("dioritische Gneise und Schiefer").
  4. Eklogite und Amphibolite ("gabbroide Schiefer").
- 4. " Eklogite und Amphibolite ("gabbroide Schiefer").
  5. " Magnesiumsilikatschiefer ("peridotitische Schiefer").

6. " Jadëitgesteine ("foyaitische Schiefer").

7. "Chloromelanitgesteine ("theralithische Schiefer").

8. , Quarzitgesteine ("psammitische Schiefer").

9. "Kalksilikatgesteine ("mergelige und quarzcalcitische "Schiefer").

10. " Marmore.

- 11. " Eisenoxydische Gesteine.
- 12. " Aluminiumoxydische Gesteine.

Die Beifügung in Klammern ist der Natur des gewöhnlichen Ausgangsmateriales entnommen.

Eine gewisse Gewähr für die Zweckmäßigkeit dieser Gruppierung kann darin erblickt werden, daß ein Teil der Gruppen (1., 3., 4., 5., 6. und 7. Gr.) fast nur Gesteine umfaßt, welche von bestimmten Massengesteinen abstammen, während die anderen Gruppen (2, 8, 9, 10, 11 und 12) beinahe ausschließlich sedimentogene Derivate dar-

stellen. Dabei ist es sehr wohl denkbar, daß durch eine Erweiterung der Erfahrung einzelne Gruppen abgeändert oder neue hinzugefügt werden können. So sind z. B. in der "Gonditserie" Indiens durch Leigh Fermor (3. u. 4) metamorphe Gesteine bekannt geworden, die chemisch durch einen bedeutenden Mangangehalt und mineralogisch durch die Vorherrschaft Mn-führender Komponenten charakterisiert sind. Eine absolut reinliche Scheidung der Abkömmlinge der beiden großen Gesteinsklassen ließ sich angesichts der allerdings nur ausnahmsweise vorkommenden Identität des Chemismus mancher Sedimente und Eruptivgesteine nicht erreichen.

Für die Gliederung in Unterabteilungen (3 Ordnungen in jeder Gruppe) wurde von uns von Anfang an die Dreiteilung gewählt 1), weil diese den natürlichen Vorkommnissen am besten angepaßt erschien. Leicht abtrennbar sind jene Gesteine, welche sich bei relativ niederen Temperaturen und Drucken, also in den oberen Partien der Erdrinde ausgebildet haben, denn sie besitzen in ihren OH-haltigen Komponenten einen sehr charakteristischen Mineralbestand. Schwieriger gestaltete sich für manche Gruppen die Abtrennung der Ordnungen, denen die Gesteine der mittleren und größten Erdtiefe angehören sollten, die somit höheren Temperaturen und höheren Drucken ihre Entstehung verdanken, denn ihr Mineralbestand fließt viel mehr ineinander. Manche Forscher, wie van Hisf und Becke, ziehen bekanntlich vor, nur zwei Tiefenstufen zu unterscheiden. Immerhin läßt sich nicht verkennen, daß für eine nochmalige Teilung der tieferen Stufe das "Volumgesetz" in ausschlaggebender Weise benutzt werden kann, indem in der mittleren Zone unter Druckeinfluß die schwersten Komponenten, also vorwiegend "Minusmineralien" (vgl. krist. Schiefer, 1. Teil, S. 54) sich bilden, während in der tiefsten Zone durch das Überwiegen des Temperaturfaktors die Entstehung der "Plusmineralien" begünstigt ist. Dazu kommt, daß wegen der Umwandlung des Stresses in hydrostatischen Druck in den größten Tiefen auch der Einfluß des ersteren auf die Formenenergie sich abschwächt. - Zahl und Art der Ordnungen werden immerhin erst dann endgültig festgestellt werden können, wenn unter Zugrundelegung des Gesamtchemismus

<sup>1)</sup> Anmerkung. In einer Arbeit von J. Königsberger (13) die mir erst nach Abschluß dieses Referates zugekommen ist, wird mir (in Gemeinschaft mit F. Becke) die Aufstellung von 2 Tiefenstufen zugeschrieben. Es scheint dem genannten Autor entgangen zu sein, daß schon 1904 im allgemeinen Teil meiner "kristallinen Schiefer" die Grundzüge meiner Systematik mit 3 Zonen festgelegt worden sind, daß ich ferner dieselben 1906 in einer Arbeit "Prinzipien und Vorschläge zu einer Klassifikation der kristallinen Schiefer" dem internationalen Geologenkongreß in Mexico vorgelegt habe und daß im speziellen Teil der 1. Auflage meiner "kristallinen Schiefer", 1907, die Klassifikation der letzteren in 12 Gruppen mit je 3 Ordnungen, 3 Zonen entsprechend, vollständig durchgeführt worden ist.

innerhalb jeder Gruppe einst durch das Experiment und durch streng durchgeführte theoretische Behandlung eines ausgedehnten Erfahrungsmateriales zuverlässig festgestellt sein wird, welche Mineralgesellschaften bei den verschiedenen in Betracht fallenden Temperaturen und Drucken entstehen. Anfänge zu dieser Arbeit sind schon gemacht (5, 9, 14, 18) und haben schöne Resultate gezeitigt, aus welchen zugleich hervorgeht, daß der Vorwurf der Künstlichkeit, welcher der vorgeschlagenen Klassifikation von einigen Seiten gemacht wurde, nicht zutreffend ist.

In ihrer Ausgestaltung hat sich unter anderem insbesondere die Phasenregel als sehr nützlich und fruchtbar erwiesen. Sie wurde fast gleichzeitig von V. M. Goldschmidt (5 u. 8) und P. Niggli (14) zum erstenmal hierzu verwendet und zwar von beiden in der Form der Gesetze für die Bildung von Doppelsalzen. Ersterer formulierte sie für petrographische Zwecke bekanntlich folgendermaßen: "Die maximale Anzahl n der festen Mineralien (Phasen), die gleichzeitig nebeneinander stabil existieren können, ist gleich der Anzahl n der Einzelkomponenten, die in den Mineralien enthalten sind". Dies setzt voraus, daß es sich bei der Umwandlung von Gesteinen in der Regel um divariante Systeme handelt, d. h. um solche mit zwei Freiheitsgraden. Bei nur einem Freiheitsgrade betrüge die Zahl der möglichen Phasen (n+1), bei einem invarianten System, d. h. bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke gegenüber einer gegebenen Konzentration (n + 2). In der Tat wird Monovarianz oder Invarianz bei der Gesteinsmetamorphose nur ganz ausnahmsweise stattfinden können, denn es ist kaum möglich, daß auf die weiten Erstreckungen hin, welche das sich umwandelnde Gestein in der Regel einnimmt, Temperatur, Druck und besonders die Konzentration ganz unveränderlich, also genau dieselben sind, sondern es wird zunächst die Annahme gestattet sein, daß für die letztere gewisse Schwankungen auftreten, womit ein Freiheitsgrad sich eröffnen würde neben (n+1) Phasen. Ebenso unwahrscheinlich dürfte es aber sein. daß durch die ganze Gesteinsmasse hindurch und während der ganzen Zeit der Umwandlung Druck und Temperatur genau die gleichen bleiben; die Regel wird vielmehr sein, daß bei konstantem Drucke die Temperatur etwas wechselt, oder bei fixer Temperatur größere oder kleinere Schwankungen im Drucke vorkommen. Damit ist ein weiterer Freiheitsgrad gegeben und muß sich die Anzahl der möglichen Phasen auf n reduzieren, d. h. gleich werden der Zahl der im System vorhandenen Komponenten.

Ist also ein gewisses Ausgangsmaterial mit bestimmtem chemischem Gehalt, ausgedrückt in seinen voneinander unabhängigen Komponenten, gegeben, so läßt sich somit unter Anwendung der oben formulierten Phasenregel, und unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse und

Wärmetönungen der Reaktionen, sowie der dabei mitspielenden Massenwirkungen, der zu erwartende Mineralbestand zum voraus ableiten. Ebenso lassen sich die Veränderungen voraussehen, welche durch das Hinzu- oder Austreten einer neuen Komponente, also auch einer neuen Phase, veranlaßt werden. Die außerordentliche Wichtigkeit solcher Behandlungsweise paragenetischer Mineralkomplexe oder Gesteine in bezug auf ihren natürlichen Zusammenhang liegt auf der Hand und bietet für eine natürliche Systematik derselben eine neue Grundlage von ungeahnter Fruchtbarkeit.

Ein möglichst einfaches Beispiel aus häufig auftretenden Typen kristalliner Schiefer möge dies erläutern. Die vorausgesetzten physikalischen Bedingungen der Umwandlung seien die der obersten Zone: relativ niedrige Temperaturen und Drucke. Gehen wir von einem Material aus, das nur aus einer einzigen chemischen Komponente besteht, so ist bei Divarianz des Systems auch nur eine Phase möglich; es muß ein monomineralisches Gestein entstehen. Wenn diese Komponente SiO<sub>2</sub>, dann ist dasselbe ein reiner Quarzit.

Tritt zu SiO<sub>2</sub> eine zweite Komponente, etwa ein Tonerdehydrogel hinzu, so werden damit 2 Phasen möglich; das Gestein wird dimineralisch:

$$\begin{array}{l} 3\mathrm{SiO_2} + \mathrm{Al_2O(OH)_4} = \mathrm{Si_2O_9Al_2H_4} + \mathrm{SiO_2} \\ \mathrm{Kaolin} \quad \mathrm{Quarz.} \end{array}$$

Die Mengenverhältnisse der neugebildeten Komponenten werden durch das Massenwirkungsgesetz reguliert. Liegt im Verhältnis zu SiO<sub>2</sub> wenig Tonerdehydrogel vor, so kann auch nur wenig Kaolin entstehen und das Umwandlungsprodukt wird ein tonführender Quarzit; ist dagegen das Verhältnis SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O(OH)<sub>4</sub> nur wenig über 1, so resultiert ein Tonschiefer.

Kommt zu den bisherigen Komponenten eine dritte z. B.  $K_2O$ , hinzu, so wird auch die maximale Anzahl der entstehenden Mineralien um eines vermehrt, entsprechend der schematischen Umsetzungsgleichung:

$$\frac{1}{88\text{iO}_2} + 8\text{AlOOH} + \text{SiO}_3\text{K}_2 = 2(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_3\text{KH}_2 + \text{Si}_2\text{O}_9\text{Al}_2\text{H}_4 + \text{SiO}_2}{\text{Sericit}}$$

Es ist einleuchtend, daß der Sericit sich auf Kosten des Kaolins bilden muß — stets reichlich SiO<sub>2</sub> vorausgesetzt — und daß seine Menge und die des übrigbleibenden Kaolins abhängig sein werden vom Quantum des vorhandenen K<sub>2</sub>O. Genügte dasselbe, um alle Tonerde zu sättigen, so mußte das Kaolin zugunsten des Sericit vollständig verschwinden. Im vorliegenden Dreiphasensystem sind daher unter den vorausgesetzten Bedingungen die folgenden Gesteine möglich:

- 1. Bei Anwesenheit von viel SiO<sub>2</sub>:
  - a) ein tonführender Sericitquarzit (mit der maximalen Zahl der Phasen);
  - b) ein Sericitquarzit (das K2O hat alle Tonerde beansprucht).
- 2. Bei Anwesenheit von wesentlich weniger SiO<sub>2</sub>:
  - a) ein Phyllit (mit der maximalen Zahl der Phasen: Sericit, Quarz und Kaolin);
  - b) ein Sericitschiefer (Verbrauch aller Tonerde zur Bindung des K20 als Sericit).

Wenn als vierte Komponente CaO hinzutreten kann, so resultiert ein Vierphasensystem und die maximale Zahl der möglichen Mineralien wird damit vier. Eine bezügliche Umsetzungsgleichung kann dann lauten:

$$\begin{array}{c} 14{\rm SiO_2} + 18{\rm AlOOH} + {\rm SiO_3K_2} + 4{\rm SiO_3Ca} = \\ 2({\rm SiO_4})_3{\rm Al_3KH_2} + 3\,{\rm Si_2O_9Al_2H_4} + 2({\rm SiO_4})_8{\rm Al_2(AlOH)Ca_2} + {\rm SiO_2} \\ {\rm Sericit} & {\rm Kaolin} & {\rm Zoisit} & {\rm Quarz.} \end{array}$$

Der Zoisit muß sich ebenfalls auf Kosten des Kaolins bilden und es kann dasselbe dadurch — und auch durch die Sericitbildung vollständig verbraucht werden. Hierdurch ergeben sich folgende Gesteinsmöglichkeiten:

- 1. Bei Anwesenheit von viel SiO<sub>2</sub>:
  - a) Ein tonführender Sericit-Zoisit-Quarzit (maximale Phasenzahl).
  - b) Ein Sericit-Zoisit-Quarzit (Kaolin aufgezehrt);
- 2. Bei Anwesenheit von wesentllich weniger SiO<sub>2</sub>:
  - a) Ein tonführender Zoisitphyllit (mit denselben Komponenten wie a, aber spärlichem Quarz);
  - b) Zoisitsericitschiefer (wie 1. b, aber mit weniger Quarz);

Recht oft tritt als fünfte Komponente noch  ${\rm CO_2}$  auf; damit werden im Maximum 5 Mineralien nebeneinander bestandfähig, was durch folgende Umsetzungsgleichung versinnlicht wird:

$$\begin{array}{c} 10\mathrm{SiO_2} + 13\mathrm{AlOOH} + \mathrm{SiO_3K_2} + \mathrm{SiO_3Ca} + \mathrm{CO_2} = \\ 2(\mathrm{SiO_4})_3\mathrm{Al_3KH_2} + 2\mathrm{Si_2O_9Al_2H_4} + (\mathrm{SiO_4})_3\mathrm{Al_2}(\mathrm{AlOH})\mathrm{Ca_2} + \mathrm{CO_3Ca} + \mathrm{SiO_2} \\ \mathrm{Sericit} \quad \mathrm{Kaolin} \quad \mathrm{Zoisit} \quad \mathrm{Calcit} \quad \mathrm{Quarz.} \end{array}$$

Hier muß neben den bei den vorigen Systemen angestellten Betrachtungen über die quantitativen Bildungsverhältnisse erwähnt werden, daß das vorhandene CaO nun auf Zoisit und Calcit verteilt werden wird, so daß die Zunahme des einen das Zurücktreten des anderen bis zum Ausschluß veranlassen kann. Daher können gebildet werden:

- 1. Bei Anwesenheit von viel SiO<sub>2</sub>:
  - a) Ein toniger, Zoisit und Calcit führender Sericitquarzit (maximale Zahl der Phasen);
  - b) Ein toniger, Calcit führender Sericitquarzit (Zoisitbildung unterdrückt durch Calcit);

- c) Ein tonfreier, Zoisit und Calcit führender Sericitquarzit (Kaolin aufgebraucht);
- d) Ein tonfreier, Calcit führender Sericitquarzit (vgl. b).
- 2. Bei Anwesenheit von wesentlich weniger SiO<sub>2</sub>:
  - a) Ein toniger, Zoisit und Calcit führender Phyllit (maximale Phasenzahl, aber spärlicher Quarz);
  - b) Ein toniger Kalkphyllit (mit Sericit, Calcit, Kaolin und spärlichem Quarz);
  - c) Ein Zoisit und Calcit führender Sericitschiefer (alles Kaolin aufgezehrt);
  - d) Ein Calcit führender Sericitschiefer (Zoisit durch Calcit unterdrückt).

Die hier vorgesehenen Gesteinstypen lassen sich fast alle auf der Südseite des St. Gotthard bei Airolo anstehend auffinden, nur mit der Abänderung, daß die meisten jener Gesteine nicht eisenfrei sind. Die Zahl der Komponenten wird dadurch also fast durchgehends um eine weitere, nämlich Eisenoxyd, vermehrt, wodurch auch eine entsprechende Vermehrung der Phasen veranlaßt wird. So tritt z. B. in den Zoisit und Calcit führenden Sericitquarziten und Sericitschiefern Epidot auf, der den Zoisit mehr und mehr ersetzt; neben Epidot erscheint dann ein brauner Granat. In denselben Gesteinen veranlaßt Magnesiumgehalt die Bildung von Chlorit. Auch durch noch größeres Schwanken der Mengenverhältnisse oder das Austreten bestimmter Komponenten können weitere Gesteinsvarietäten entstehen; es ließe sich z. B. leicht eine Reihe auffinden, die von Calcit führenden Quarziten durch immer stärkeres Zurücktreten des Quarzes zu einem Marmor führt mit nur akzessorischem Quarz.

Die Phasenregel beherrscht die metamorphosierenden Vorgänge natürlich nur rein formal; sie sagt uns bloß, wie viele Phasen (=Gesteinskomponenten) im Maximum möglich sind, wenn neue chemische Komponenten hinzutreten oder verschwinden. Über die Art der sich neu bildenden Mineralien sagt sie nichts aus; das muß zunächst die Beobachtung lehren. Ein allseitiges Verständnis der Neubildungen und ihrer Paragenese wird erst dann möglich sein, wenn die Existenzfelder der metamorphen Mineralien bei allen in Betracht fallenden Temperaturen und Drucken festgestellt sein werden, eine große experimentelle Arbeit, die außerordentliche Schwierigkeiten zu überwinden hat, welche aber doch in zu großen Hoffnungen erweckender Weise besonders von den Petrologen des geophysikalischen Laboratoriums in Washington (18) in Angriff genommen wurde.

Aus dem vorstehenden Beispiel für die Anwendung der Phasenregel geht überzeugend hervor, daß die Veränderung des ursprünglichen chemischen Stoffes die erste Ursache ist für die Verschiedenheit der entstehenden metamorphen Gesteine und daß diese Differenz in streng gesetzmäßiger Weise von jener Veränderung abhängig ist Man sieht, daß jede Gesteinsgruppe phasentheoretisch dadurch charakterisiert und von den nächstverwandten Gesteinen abgeleitet werden kann, daß bestimmte Stoffe hinzutreten, ausfallen oder überwiegen. Dabei ist es vollkommen gleichgültig, wie die unabhängigen chemischen Komponenten des Eduktes sich auf die Mineralien verteilen, oder ob die umwandelnden Reaktionen sich in Lösung oder im Dampfraum vollziehen. Erwähnt doch z. B. Goldschmidt (5) einen aus Diabas entstandenen Hornfels, der von einem solchen, welcher aus Tonschiefer gebildet wurde, nicht zu unterscheiden ist. Man ersieht hieraus, daß auch durch die Anwendung der Phasenregel gefordert wird, als erstes Klassifikationsprinzip den ursprünglichen Stoff zu verwenden, wie es früher (S. 5) aus den natürlichen Beobachtungen und den allgemeinen Überlegungen über die physikalischchemischen Vorgänge bei der Metamorphose abgeleitet worden ist.

Ähnlich wie an Hand dieser Regel die Bahn für die Bildung der Gruppen vorgezeichnet wird, kann ihre Anwendung auch zu einer natürlichen und wissenschaftlich präzisen Abgrenzung des untersten Klassifikationsgliedes, der Gesteinsfamilie, die richtigen Wege weisen. Vorausgesetzt wird dabei ein bestimmter chemischer Stoff und ein bestimmtes Temperatur- und Druckintervall. Für den invarianten Punkt des Systems ergeben sich alsdann (n+2) Phasen, die durch die Aufstellung der Umwandlungsgleichung sich finden lassen. Kleine Verschiebungen in Temperatur und Druck, oder Temperatur und Konzentration oder Druck und Konzentration, welche innerhalb des gegebenen Intervalles bleiben, führen bei diesen Divarianzen des Systems zu einer Reihe von möglichen Abänderungen im Mineralbestand des Produktes, welche alle in ungezwungener Weise sich zu einer Gesteinsfamilie zusammenfassen lassen.

Dieser Weg wurde zum erstenmal beschritten 1911 (14) in einer von P. Niegli verfaßten, uneröffentlichten Arbeit, die dann später zu einer Monographie des Titels: "Die Chloritoidschiefer und die sedimentäre Zone am Nordostrand des St. Gotthard" erweitert wurde; ihr entnehmen wir auch das nachfolgende Beispiel. Die grundlegende Umsetzungsgleichung umfaßt den Mineralbestand der Chloritoidschiefer (zur Vereinfachung mit Ausschluß des Sericits, da dieser konstanter Gemengteil ist), eine Gesteinsfamilie, welche sich erfahrungsgemäß zu bilden vermag aus eisenschüssigen tonigen Gesteinen mit kleinerem und größerem Karbonatgehalt bei relativ niedrigen Temperaturen und Drucken unter Zunahme dieser letzteren. Als chemische Komponenten figurieren: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. Die Umsetzungsgleichung lautet:

$$\begin{array}{ccc} 6\mathrm{Si_2O_9Al_2H_4} + 2\mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_3 + 5\mathrm{FeMg}(\mathrm{CO_3})_2 \gtrsim \mathrm{Si_2O_9Mg_3H_4} \cdot \mathrm{SiO_9Al_2Mg_2H_4} \\ \mathrm{Kaolin} & \mathrm{Limonit} & \mathrm{Breunerit} & \mathrm{Chlorit} \\ + 5\mathrm{SiO_7Al_2FeH_2} + \mathrm{Fe_2O_3} + 4\mathrm{SiO_2} + 6\mathrm{H_2O} + 10\mathrm{CO_2}. \\ \mathrm{Chloritoid} & \mathrm{H\ddot{a}matit} & \mathrm{Quarz}. \end{array}$$

Im invarianten Punkt sind nach dem Obigen alle 9 Phasen bestandfähig. Kann die Kohlensäure entweichen, wie dies angesichts der für die oberen Zone geltenden tektonischen Verhältnisse der vorliegenden Chloritoidschiefergebiete zutrifft, so bleiben im nunmehr monovarianten System noch 8 Phasen nebeneinander existenzfähig: Kaolin, Limonit, Breunerit, Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz und Wasser. Zieht man weiter in Betracht, daß während des Verlaufes der Metamorphose infolge von tektonischen Vorgängen die Drucke zunehmen können, so muß dabei eine weitere Phase verloren gehen und gleichzeitig wird die eben erwähnte Gleichung rechtssinnig verlaufen, da auf der rechten Seite derselben die Mineralien mit kleinerem Molekularvolumen stehen. Es realisiert sich etwa folgende Gleichung der Molekularvolumina:

$$\begin{array}{c} 6.108 + 2.30, & +5.58, & \geq 213 + 5.69, & +30, & +4.22, & +6.18 \\ & & & \geq & 790, & 5 \end{array}$$

Für die bleibenden 7 Phasen der bestehenden Divarianz ergeben sich die Möglichkeiten:

- 1. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Wasser, Breunerit, Limonit,
- 2. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Wasser, Breunerit, Kaolin,
- 3. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Wasser, Limonit, Kaolin,
- 4. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Breunerit, Limonit, Kaolin (Sammeltypus).

Im Ausbildungsgebiet der in Frage stehenden Chloritoidschiefer liegt Quarz nun schon als ursprünglicher Komponent vor; ebenso kann aus den in wechselnden Mengen immer vorhandenen Alkalien und Kaolin der Sericit gebildet werden, auch dort, wo in den obigen Möglichkeiten das Kaolin nicht vorgesehen ist. Da das Wasser als Gesteinskomponent vernachlässigt werden darf, erhalten wir damit nachfolgende Mineralassoziationen:

- 1. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Breunerit, Limonit (Sericit).
- 2. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Breunerit, Sericit,
- 3. Chlorit, Chloritoid, Hämatit, Quarz, Limonit, Sericit,
- 4a. Chlorit, Chloritoid 4b. Chlorit, Hämatit

Quarz, Breunerit, Limonit, Sericit (aus dem Sammeltypus bei geringem Druck entstehend).

4c. Chloritoid, Hämatit

(Die nach Niggli für die Assoziation charakteristischen Mineralien sind gesperrt gedruckt.)

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

Bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung ist jede dieser 6 Kombinationen in einem ganzen Druck- und Temperaturintervall beständig und sie entsprechen alle in der Tat den in der tektonischen Zone Tavetsch-Nadèls vorkommenden Typen aus der Familie der Chloritoidschiefer.

Die ihnen zugrunde liegende Umwandlungsgleichung stelltegewissermaßen eine Bruttoumsetzungsgleichung dar, denn sie berücksichtigt bloß die Edukte und Produkte, nicht aber die Zwischenkörper und die sich abspielenden Bildungsvorgänge; sie enthält also nichts über die Art, wie das Gleichgewicht erreicht wurde. In Wahrheit werden sich bei der Umwandlung eines Gesteins, wobei ia relativ viele Bestandteile miteinander in Reaktion treten, mehrere Umsetzungen nebeneinander in einer gewissen Unabhängigkeit abspielen. Für das Endresultat der Umwandlung ist es aber ganz gleichgültig, ob wir die einzelnen Vorgänge getrennt oder kombiniert betrachten. So war in dem oben durchgeführten Beispiel die Sericitbildung zunächst aus der Umwandlungsgleichung ausgeschaltet worden; die nachträgliche Einsetzung des Sericits in die Typen hat aber keine Änderung derselben erzeugt. - Aus allem Vorstehenden geht deutlich hervor, daß die in eine Gesteinsfamilie zusammengefaßten metamorphen Gesteine untereinander eine natürliche Verwandtschaft (eine quasi Blutsverwandtschaft) besitzen, welche sich durch die Gesetze der physikalischen Chemie begründen läßt. Darum kann nun der Begriff der Gesteinsfamilie wissenschaftlich präziser definiert werden als eine Reihe von Mineralgesellschaften, welche bei bestimmtem Chemismus des Ausgangsmaterials und bei annähernd gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes sich durch eine einzige Bruttoumsetzungsgleichung verknüpfen lassen. Dies ist in dem Umstand begründet, daß ein invariantes System, zur Divarianz übergehend, durch den wechselnden Ausfall der einzelnen im invarianten System vorkommenden Mineralkomponenten eine ganze Reihe von Kombinationen ergibt. — Die Mineralien einer Gesteinsfamilie müssen also eine paragenetische Gesellschaft bilden, da sie offenbar unter den gleichen stofflichen und physikalischen Bedingungen nebeneinander entstehen können.

Die ideale graphische Darstellung wäre das isothermale Van't Hoffsche Diagramm, in welchem, nach Feststellung der quantitativen Daten für die Sättigung aller in Betracht kommenden Salze, ihre Existenzfelder leicht abgelesen werden können. Für die Mineralien der metamorphen Gesteine fehlen aber hierfür noch fast alle experimentellen Vorarbeiten. Immerhin mag hier darauf hingewiesen werden, daß von P. Niggli (l. c. S. 66) ein Versuch gemacht worden

ist, das schematische rechtwinklige Diagramm Van't Hoffs für die Chloritoidschiefer in Anwendung zu bringen,

Zwischen einzelnen Gesteinsfamilien kann eine gewisse Verwandtschaft dadurch bestehen, daß sie zwar bei gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes sich bilden, daß aber die Mengenverhältnisse der chemischen Komponenten in einer Weise variieren, die zum Ausfallen oder Hinzutreten charakteristischer Mineralkomponenten führt, ohne daß der allgemeine Charakter des stofflichen Systems wesentlich geändert wird. So ist z. B. eine den Chloritoidschiefern nahe verwandte Familie die der Sericitphyllite. Beiden Familien ist gemeinsam der wechselnde SiO2-Gehalt, die Kalkarmut und das Überwiegen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Merkmale, welche die pelitischen Gesteine charakterisieren. Unterscheidend für die Sericitphyllite ist ein größerer Alkaligehalt, welcher veranlaßt, daß alle Tonerde mit Alkali zu Sericit verbraucht wird, die Chloritoidbildung also unterbleibt. An Stelle der Sprödglimmerporphyroblasten bilden sich in den Sericitphylliten solche von Magnetit, wenn neben viel Alkali zugleich reichliches Eisenoxyd zur Verfügung steht. Sowohl gewöhnliche Sericitphyllite. als solche mit Magnetitporphyroblasten treten zusammen mit den Chloritoidschiefern am Ostende des Gotthardmassives auf. - In ähnlicher Weise mögen sich die nahe verwandten Familien der Albitund Epidotamphibolite durch geringe Schwankungen im Gehalt an Natron, Kalk und Wasser unterscheiden.

Solche nahe verwandte Familien werden nun zu einer Ordnung zusammengefaßt. Diese läßt sich also physikalisch-chemisch definieren als eine Vereinigung von Gesteinsfamilien. deren Bruttoumsetzungsgleichungen dasselbe Intervall von Druck und Temperatur voraussetzen, deren stoffliche Inhalte in den Hauptmerkmalen übereinstimmen, im einzelnen aber solche Abweichungen aufweisen, daß gewisse charakteristische Komponenten ausfallen oder hinzutreten müssen. Die verschiedenen Ordnungen einer und derselben Gruppe entstehen dann bei gleichem chemischem Stoff unter verschiedenen Druck- und Temperaturintervallen. Der Mineralbestand ändert sich hierbei also nicht durch kleine Schwankungen im Chemismus, sondern durch den Wechsel der physikalischen Bedingungen. einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung, die im Institute des Referenten ausgeführt wurde, wird gezeigt, wie die Chloritoidschieferserie des Herrn Niggli bei den höheren Temperaturen und Drucken der tiefer unter der Überschiebung liegenden, südlicheren Teile des Gotthardmassivs in Biotit, Almandin und Staurolith führende Schiefer übergehen, in welchen deutliche Pseudomorphosen von Staurolith nach Chloritoid beobachtet werden können. Bei noch weiterer

Steigerung der Temperatur würden wahrscheinlich Cordieritgneise und Katagranatgneise sich bilden müssen. - Es ist klar, daß wir hier unter Anwendung der Phasenregel wieder zu demselben Begriff der "Ordnung" gelangt sind, der schon durch die Beobachtungen S. 6

festgelegt worden ist.

Innerhalb jeder Gruppe wird die Anzahl der Ordnungen endgültig zu bestimmen sein durch die Anzahl der Familien oder Familienverbände, welche ein und derselbe chemische Stoff durch das ganze Temperatur- und Druckintervall der Gesteinsumwandlung liefern kann. Darin liegt zugleich die physikalisch-chemische Definition der Gruppe "als der Zusammenfassung eben dieser paragenetischen Gesellschaften". — Die obere Grenze des Temperatur- und Druckintervalls aller Gruppen ist die Temperatur und der Druck der Verwitterungszone; die Grenze in der Tiefe muß die Schmelztemperatur der Silikatgesteine (ca. 1200-1500°) sein; die zugehörige Druckgröße ist nicht bekannt.

In die vorstehenden systematischen Betrachtungen sind zunächst nur jene metamorphen Gesteine einbezogen worden, deren Umwandlung ohne wesentliche Stoffzufuhr stattgefunden hat, also die kristallinen Schiefer und die gewöhnlichen Kontaktgesteine. Einer Anwendung derselben Grundsätze auf die Gesteine des pneumatolytischen Kontaktes und der Injektionsmetamorphose scheint prinzipiell nichts im Wege zu stehen: bahnbrechend dafür sind die Untersuchungen von Goldschmidt über die Skarngesteine des Christianiagebietes (5 und 9) und die Arbeiten von P. Niggli über die Gase und die Gasmineralisatoren im Magma (15-17). Aber zu einer umfassenden Klassifikation fehlt vorläufig noch ein genügender Überblick sowohl über das stoffliche Wesen dieser Gesteine, als auch über ihre Bildungsvorgänge.

Ein Klassifikationsversuch der kristallinen Schiefer von J. Königs-BERGER (13), welcher auch solche Gesteine mit einbezieht, der aber erst nach Abschluß dieses Referates in meine Hände kam, befindet sich im Compte rendu des 11. internationalen Geologenkongresses von Stockholm. Dabei handelt es sich allerdings nicht um eine Systematik der verschiedenen Arten von Gesteinen, welche durch den Prozeß der Metamorphose erzeugt werden, wie die mannigfachen Abteilungen von Gneisen, von Glimmerschiefern usw., sondern mehr um eine Klassifikation nach den verschiedenen Wegen, welche die Metamorphose selbst einschlägt, wobei dann in jede einzelne Abteilung die verschiedenartigsten kristallinen Schiefer entfallen können. Die Diskussion der von Königsberger vertretenen Anschauungen fällt darum außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, vielmehr in die Aufgabe eines Referates, das den mannigfachen Anschauungen über die Metamorphose gewidmet sein würde.

## 6. Meteoriten.

## Fortschritte in der Meteoritenkunde seit 1900.

(Fortsetzung aus Bd. 1 u. 2, 1911 u. 1912.)

Von

### Friedrich Berwerth.

Wien.

#### Literatur.

1906.

436. Ward, H. A., Three new Chilian meteorites. (Ilimaes, Cobija, Chanaral.)
Proc. Acad. Sci. Rochester-N. Y., Bd. 4, 1906, S. 225—231.

#### 1908.

Berwerth, F. (237). L'acciajo ed il ferro meteorico. (Traducione.) Rass. miner. Torino, Bd. 28, 1908, S. 139-142.

437. Konstantinow, A., Verbindungen von Nickel und Phosphor. Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 60, 1908, S. 405-415. Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. 1, 1909, S. 152.

#### 1909.

FLETSCHER, L. (271). Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. I, 1909,
 S. 153, u. Bd. IV, 1911, S. 280.

FRÄNKEL, W. u. TAMMANN G. (270). Ref. Fortschr. d. chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. I, 1909, S. 152.

Meunier, St., La météorite de Dores de Campo, Bresil. Bull. Museum, Paris, 1909, S. 511—512.

438. Schwantke, A., Die Brechungscoëfficienten des Moldavits. Zentralbl. f. Min., 1909, S. 26-27. Ref. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 51, H. 4, 1912, S. 392.

#### 1910.

- 439. Belaiew. N. J., Reproduction artificielle de la strukture de Widmannstätten dans l'acier au carbone. Rev. metall., Paris, Bd. 7, 1910, S. 510-521.
- 440. Geintz, E., Fehlmeldungen über Mineralvorkommnisse (Meteoreisen, Gold). Güstrow, Arch. Ver. Natg., Bd. 64, 1910, S. 147—148.

- 441. Heide, F., Sachsens Meteoriten. Naturw. Wochenschr. Jena, Bd. 25, 1910, S. 277-279.
- 442. DE MAUROY, A. C., Note à propos des météorites. Wassy, 1910, S. 18.
- 443. —, Catalogue de la collection spéciale de méteorites par le marquis A. C. DE-MAUROY. Wassy, 1910, S. 39.
  - MEUNIER, St., Sur la météorite de Thomson. Bull. Museum, Paris, 1910, S. 39 his 40
- 444. Pickering, W. H., The sizes of meteors. Astr. phys. Journ., Bd. 31, 1910, S. 88.
- 445. WILDE, H., On celestial ejectementa. Chem. News London, Bd. 101, 1910, S. 229-231.

#### 1911.

Benedicks, C. (324). Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. IV, 1911, S. 281.

446. Douglas-Rudge, W. A., Meteorites in the Bloemfontein Museum. (Kronstadt, Winburg.) Transactions of the Roy. Soc. of South-Africa, Part. 3, Vol. 2, Jahr?

- 447. FARRINGTON, O. C., Analyses of stone meteorites. Field Mus. Publ. 151. Geol. Ser., Bd. 3, Nr. 9, 1911, S. 195—214. Ref. Nature London, Bd. 89, 2213, 1912, S. 94.
  - —, (328). Referat: Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. IV, 1911, S. 64.
  - Gürtler, W. (330). Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. IV, 1911.

Holmquist, P. S. (419). Ref. N. Jahrb., Bd. 2, 1911, S. 335-336.

- 448. v. Kupffer, A., Beitrag zur Kenntnis der Meteoreisen Augustinovka, Petropavlovsk und Tubil. Mit 1 Tafel. Ann. d. naturh. Hofmuseums, Bd. 25, 1911, S. 436-440.
- 449. Keyes, C. R., The Canyon Diablo, or Coon Butte meteorites. Trans. of Sci. St. Louis, Bd. 19, Nr. 9, 1911. Ref. Nature, London, Bd. 87, 1911, S. 91.
- MERRILL, G. P. Moldavites and allied "tektites". Proc. N. 5, Nat. Mus., Bd. 40, 1911, S. 481. Ref. Nature, London, Vol. 89, S. 513.
  - PRIOR, G. F. (334). Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. IV, 1911, S. 65.
  - RINNE, F. (335). Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem. Bd. IV, 1911 S. 65.
- 451. Schreiter, R., Die Meteoriten des Kgl. Mineralogischen Museums, in Dresden. Isis, Dresden 1911, S. 58—75.
  - SMITH, L. L. (338). Ref. Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. IV, 1911, S. 64.

Wahl, W. A. (339). Ref. N. Jahrb., Bd. 2, 1911, S. 196-201.

452. ZINKE, G., Experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilikaten. Mit 4 Text-figuren. N. Jahrb., Bd. 2, 1911. S. 117-142.

#### 1912.

- 453. ALLEN, E. T., CRENSHAW, J. L., JOHNSTON, J. u. LARSEN, E. S., Die mineralischen Eisensulfide (enthält auch Mitt. über den Troilit). Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 76, 1912, S. 201—273.
- 454. Bailey, Meteorites. Science 35, 894, 264, 1912.
- 455. Ball, J., The meteorite of El Nakhla El Baharia, Survey Department (Egypt.), 1912, Paper Nr. 25, S. 1—20, with three plates.

- Belaiew, N. T. (290). Zeitschr. f. Kryst., Bd. 51, 1912, S. 302—303. Ref. Chem. Centralbl., Bd. 1, Nr. 1, 1913, S. 58—59.
- Benedicks, C. (323, 324). Ref. Chem. Centralbl., Bd. 1, 1912, S. 2069, u. N. Jahrb., Bd. 1, 1912, S. 44.
- 456. Berwerth, F. u. Tammann, G., Über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der Neumann'schen Linien im erhitzten Kamazit. Mit 1 Textfigur u. 1 Tafel. Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 75, 1912, S. 145—159. Ref. N. Jahrb., Bd. 1, 1912, S. 42—43. Ref. Chem. Zentralbl., Bd. 2, 1912, S. 144—145.
- 457. Berwerth, F., Quarz u. Tridymit als Gemengteile der meteorischen Eukrite.

  Mit 1 Textfig. u. 1 Tafel. Sitzb. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, Bd. 121, 1912,
  S. 763-783.
- 458. —, Meteoriten. Handwörterbuch d. Naturwiss., Verlag G. Fischer, Jena, Bd. 6, 1912, S. 845—862.
- 459. Borgström, L. H., Der Meteorit von St. Michel. Mit 3 Taf. u. 1 Textfig. Bull. d. l. Comiss. geologique de Finlande, Nr. 34, 1912, S. 1-49.
  - Bowman, H. L. (326). Ref. Chem. Zentralbl., Bd. 1, 1912, S. 2069. Ref. N. Jahrb. Bd. 1, 1912, S. 45-46.
- 460. Bullen, G. E., Fall of an Aerolite near St. Albans. Gefallen 2,30<sup>h</sup> p. m. 4,15<sup>h</sup> p. m. 4. März 1912, bei Colney Heath, near St. Albans. Nature, London, Bd. 89, Nr. 2211, 1912, S. 34 u. 62. (Ist ein Pseudometeorit.)
- CHIKASHIGE, M. U. HIKI, T., Ein neuer Meteorsteinfall in Japan (Okano). Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 77, 1912, S. 197—199. Ref. Chem. Zentralbl., 1912, Bd. 2, Nr. 26, S. 2141.
- 462. COUVAT, I., Sur une météorite du Hedjaz, Arabie. Compt. rend., Bd. 155, Nr. 19, 1912, S. 916—918. Ref. Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, Nr. 1, S. 58.
- 463. El Nakhla el Baharia meteorite. Nature London, Vol. 89, Nr. 2215, 1912, S. 147.
- 464. FERMOR, L. L., Preliminary note on the origin of meteorites. Nature, London, Bd. 90, 1912, S. 213. (Referat cines Vortrages in der Asiatic Society of Bengal, 4<sup>t</sup>. Septb. 1912.)
- 465. FOOTE, W. M., Preliminary Note on the Shower of Meteoric Stones near Holbrook, Navajo County, Arizona, July 19th 1912, including a Reference to the Perseid Swarm of meteors visible from July 11th to August 22d. Am. Journ. of Sci. (4), Bd. 34, 1912. S. 437—456. Ref. Chem. Zentralbl., Bd. 1, 1913, S. 191.
  - GÜRTLER, W. (330). Ref. N. Jahrb., Bd. I, 1912, S. 43-44,
- 466. Hiki, T., The external Form of the meteoric iron "Okano". Beiträge z. Min. Japan. Herausgeg. v. T. Wada, Nr. 4, Juni 1912, S. 142-144.
- 467. Hintze, C., Schlesien und die Meteoriten. Schlesien, Illustrierte Zeitschr. f. d. Pflege heimatl. Kultur. Phönix-Verlag, Breslau u. Kottowitz. Jahrg. 6, Heft 1, S. 912, S. 9—12.
- 468. Jezek, B., Über die Oberfläche der Moldavite. Vortrag auf d. Vers. d. naturw. Sektion des Museums des Königreiches Böhmen am 27. April 1911. Abgedruckt in der "Přiroda". Brünn-Mähr. Ostrau, Jahrg. IX., 1911, S. 295 304, Czechisch.) Ref. N. Jahrb. f. Min. 1912, S. 40—42. Ref. Chem. Zentralbl., Bd. 1, 1912, S. 2064—2065.
  - KAISER, E. (287, 320, 310, 315). Referate über Tektite. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 51, 1912, S. 407-408.
- 469. Merrill, G. P., A recent meteorite Fall near Holbrook, Navajo County, Arizona. Smiths. Miscell. coll., Bd. 60. Nr. 9, 1912, 4 Seiten.
  - -, (305). Ref. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 50, 1912, S. 177.
- 470. —, A second meteorite find in Scott County, Kansas. Proc. of the U. S. Nat. Mus., Bd. 42, Nr. 1095. Ref. Nature, London, Bd. 89, 1912, S. 541.

472.

471. Meteoritenfall bei der Signalstation Finisterre i. Spanien 9h a. m. 25. Jänner 1912. Meteoritenstücke wurden nicht gefunden. Nature London, Bd. 88, Nr. 2206, 1912, S. 494.

Meteoritenfall 2h morgens, 20. September 1912 im Dep. Aube, Frankreich.

Nature, London, Bd. 90, 1912, S. 115.

- 473. Meunier, St., Sur météorites françaises recemment parvenues au muséum et dont la chute avait passé inapercue. (Kermichel u. Saint-Germain-du-Puel). C. r., Bd. 154, 1912, S. 1739—1741. Ref. Chem. Zentralbl., 1912, Bd. 2, S. 633.
- 474. Pechüle, C. F., Om Beregningen of fotografisk jagttagne Meteorers Baner i Luften. Overs. Vidensk. Selsk. Förhandl. Kopenhagen, 1912, Nr. 1, S. 49-67.
- 475. PRIOR, G. T., The meteoric stones of El Nakhla el Baharia, Egypten. Min. Mag. Vol. 16, Nr. 76, 1912, S. 274—281. Ref. Zentralbl. f. Min., 1912, Nr. 16, S. 510—511.
  - —, Über die Mineralien des El Nakhla el Baharia Meteoriten. Mineralog. Gesellsch. London. Sitzung vom 18. Juni 1912. Ref. Zentralbl. f. Min., 1912, Nr. 16, S. 510—511.

ROSATI, A. (336, 337). Ref. N. Jahrb., Bd. 1, 1912, S. 44-45.

- 476. South African Meteorites. Kronstadt, Stein gefallen 11. Nov. 1877. Winburg, Eisen gefallen? 1881. Nature London, Vol. 88, Nr. 2208, 1912, S. 565.
- 477. THOMSON, E., The Fall of meteorite. Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences, Bd. 47, 1912, S. 19.
- 478. Wakimizu, T., The meteorite Fall of July 24th, 1909, in Zentral-Japan. Beitr. z. Min. v. Japan. Herausgeg. v. T. Wada. Nr. 4, Juni 1912, S. 145—150.
- 479. Wegener, A., Die Erforschung der oberen Atmosphärenschichten. Mit 1 Fig. im Text. (Enthält: Explosionshöhe der Meteoriten, Spektroskopie der Leuchterscheinungen, Folgerungen über die Zusammensetzung d. Atmosphäre in den obersten Schichten.) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 75, 1912, S. 107 bis 131. Ref. Jahrb. d. Naturw., 27. Jahrg., 1911—1912, S. 105—108. Vgl. auch Wegener: Thermodynamik der Atmosphäre. Leipzig 1911, besonders S. 7, 11 ff. u. 46.

#### 1913.

- 480. KAEMMERER, P., Versuch zu einer Deutung der Struktur des Meteoreisens vom Carthago, Tennessee. Mit 6 Textfiguren. Zentralbl. f. Min. usw., 1913, S. 17-25.
- 481. Michel, H., Zur Tektitfrage. Mit 1 Taf. Ann. d. naturh. Hofmus., Bd. 27, 1913, S. 1-11. Ist im Erscheinen begriffen.
- 482. —, Zur Kenntnis der Pyroxene in den Meteoriten. Ann. d. naturh. Hofmus., Bd. 27, 1913. Ist im Erscheinen begriffen.
- 483. —, Die Plagioklase der Meteoriten. Tscherm. Min.-petr. Mitteil., Bd. 31, 1913. Ist im Erscheinen begriffen.

#### Struktur der meteorischen Chondrite.

Seit den Studien Tschermak's über die chondritischen Meteorsteine wurden dieselben als tuffige Gebilde anerkannt. Eine gegenteilige Meinung entwickelte sich erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als Weinschenk, Renard, Linck u. a. die Ansicht vertraten,

daß die Struktur der Chondrite auf eine Entstehung aus Schmelzfluß hinweise. Später untersuchte Berwerth (26, 27) den Chondriten von Zavid. Die Frage ob eine tuffige oder kristalline Ausbildung des Chondrits vorliege beantwortete er mit dem Satze "daß der Chondrit ein durch Umschmelzung metamorphosierter meteorischer Tuff ist". Diese Annahme, welche zwischen beiden früheren Auffassungen über die Strukturform der Chondrite eine vermittelnde Stellung einnimmt, wird aus der Auskristallisierungsweise der Bestandteile des Meteoriten aus Schmelzfluß, die manche Verwandtschaft zu metamorphen Mineralformen zeigen, und der Ausbildung eines gegenteiligen Strukturbildes, wie es dem Gefüge eines normal gebildeten eruptiven Gesteines nicht zukommt, geschöpft und die gegenwärtige Beschaffenheit des Chondriten mit einer partiellen Umschmelzung des Tuffes und der verschiedenartigen Aggregierung der Bestandteile im ursprünglichen Tuffe begründet. Auf die vorzüglichen Beispiele durch Erhitzung eingeleiteten Zerfalles von Olivin in Körnerhaufen und den das Gestein in Netzform durchziehenden Bronzit sei besonders hingewiesen. Die sekundäre Erhitzung mit den nachfolgenden pyromorphen Umwandlungen des chondritischen Steines kann vor der Zerstörung des kleinen Planeten, von dem er ein Teil ist, oder auch während seines Weges um die Sonne eingetreten sein.

Gelegentlich der Untersuchung des Chondriten von Bjürböle sprechen sich Ramsey u. Borgström (82) gegen die Entstehung der Chondren im Steine selbst aus, der auch die Aschenstruktur der Grundmasse

widerspräche.

Die Struktur des Chondriten von Hvittis findet Borgström (93) mit Ausnahme der Chondren vollständig übereinstimmend mit der Struktur eines aus einem Magma kristallinisch erstarrten irdischen Gesteins.

Gestützt auf ein Experiment, das Hussak mit Dölter angestellt hat, indem Olivinfelsbruchstücke mehrere Stunden in geschmolzenen Nephelinbasalt getaucht wurden, wobei die Olivine randlich korrodiert und in Körnerhaufen zerfielen, möchte Hussak (145) eine ähnliche Entstehung für die Bildung der Chondren annehmen und die Meteorsteine mit echten vulkanischen Auswürflingen fremder Gesteine durch ultrabasische Eruptivgesteine vergleichen, die vor der Ejektion einem nikeleisenreichen Magma ausgesetzt waren. Dieser Einwirkung wird die Entstehung der Chondren, der Trümmerstruktur und der schwarzen Adern zugeschrieben.

Die Chondren im Steine von Allegan hält Merrill (17) für Schlackentröpfehen, die in einem vulkanischen Schlot entstanden. Sonst

ist der Stein tuffiger Natur.

Bezüglich des Aufbaues der Chondren hat Klein (391) die Ansicht vertreten, daß "sie nicht exzentrisch strahlig sind, sondern

radialstrahlig und echte Sphärolite darstellen". Von anderer Seite ist

diese Anschauung nicht bestätigt worden.

Der Aufsatz "Beiträge zur Chemie der Meteoriten" von Wahl (339) enthält eine allgemeine in den Grundansichten auf älteren Anschauungen beruhende und mit neuen Gesichtspunkten und Originalmitteilungen erweiterte Erörterung über die Entstehung der Strukturformen der Steinmeteoriten und über die kosmische Entwicklung derselben. In den Chondren erblickt der Verfasser (ebenso wie Tschermak) durch Zerstäubung von Silikatschmelzfluß entstandene Tropfen. Die Verfestigung und Entstehung der kristallinischen Strukturen der chondritischen Steine wird auf Erhitzung (Thermometamorphose) zurückgeführt (dazu wären Berwerth's Mitteilungen in den Nummern 26 oder 27 und 132 über Umwandlungen durch Erhitzung einzusehen). Wenn mit Thermometamorphose ein Kristallisationsprozeß bezeichnet wird, der unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Minerals verläuft, so empfiehlt es sich nach Ansicht des Referenten in späteren derartigen Untersuchungen um falsche Vorstellungen zu vermeiden, eine Umkristallisation bei eingetretener Schmelzung als "Pyrometamorphose" zu bezeichnen. Die Entstehung der schwarzen Adern wird auf eine sehr plötzliche Erhitzung von Gesteinsmassen zurückgeführt. die eine niedrige Temperatur besaßen, und deren Gesamttemperatur nicht nennenswert durch die bis zur Schmelzung führende lokale Erhitzung erhöht wurde. Eine derartige Hitzewirkung wird auf kosmische Kollisionen, auf letztere auch Zermalmungsbreccien und Harnischstruktur zurückgeführt. Die kristallinischen Gemenge Eukrite usw. werden als Tiefengesteine und die Chondrite als in den äußeren Teilen vulkanisch entstandene Tuffmassen aufgefaßt. Die vielen Einzelheiten in der Darstellung müssen zur Nachlese im Urtext empfohlen werden.

Die Erkenntnis von der thermischen Umwandlung meteorischer Steine zeigt uns deutlich den Weg an, auf dem man zum endlichen Ziele und zur vollständigen Erklärung der vorhandenen uns fremdartig erscheinenden Verhältnisse in den Chondriten gelangen wird. Wie die Strukturverhältnisse der Meteoreisen mit Hilfe der physikalichen Chemie glänzend aufgeklärt worden sind, so werden wir mittels Untersuchungen bei hohen Temperaturen die Umwandlung der Meteoritenminerale erkennen und die uns in irdischen Gesteinen wenig gekannten pyrometamorphen Umwandlungen in den Meteoriten richtig beurteilen lernen. Ähnliche Feststellungen, wie die Entstehung des Klinobroncit aus geschmolzenem rhombischen rasch abgekühlten Broncit (482), die Ausscheidung von Quarz (457) beim Zerfall von Hedenbergithypersthen in den Eukriten, das Erscheinen von Broncitkügelchen in Glaskügelchen des Eisens von Kodaikanal (195), und eines Broncitkügelchens in organischer Verbindung mit Olivin im Nakhlit (431) sind Wegweiser zur Aufklärung des "Chondritenproblems".

Ein älterer Beitrag zur Entstehung der Chondren liegt von RINNE vor (Neues Jahrb., Bd. 2, 1895, S. 233—246). Olivinfels oder Olivin und Hypersthenschmelze wurde durch Verstärken und Schwächen des elektrischen Stromes zum Spratzen gebracht, wobei den Chondren der Meteorsteine ähnliche Olivin- und Hypersthenkügelchen, ebenso aus rhombischen Pyroxenen mit Hilfe eines Sauerstoffgebläses, Kügelchen mit fächerförmig-strahliger Anordnung erhalten wurden.

Eine ganz eigenartige Vorstellung hat sich Fermor (464) über die Entstehung der Chondren und Chondrite gebildet. Jeder Chondrus ist ein Granat gewesen und das ehemalige jetzt als Chondrit vorliegende Gestein war ein granathaltiger Eklogit. In dem antänglich tiefliegenden Gestein im Sternkörper wurden durch Druckentlastung die Granaten geschmolzen und das schnelle Sinken der Temperatur verursachte strahliges Kristallisieren der Tropfen. Der Autor meint, alle großen Gruppen der Meteoriten und deren Stellung im primären Sternkörper vor dessen Zerstörung erklären zu können.

## Struktur der Eisenmeteoriten.

OSMOND und CARTAUD (120) haben die zur Untersuchung des Eisens bei verschiedenen Temperaturen im Brauche stehenden Methoden auf das Meteoreisen angewendet und das Resultat erhalten. daß in den Diagrammen Legierungen mit weniger als 13 % Ni homogen und als feste nicht gesättigte Lösungen von Ni in Fe vom Typus des α-Eisens erscheinen, welches dem nikelarmen Meteoreisen, dem hexaedrischen Kamazit entspricht. Dagegen sind Legierungen mit mehr als 44 % Ni ungesättigte feste Lösungen von Fe in der α-Modifikation des Ni. Meteoreisen von dieser Zusammensetzung sind nicht bekannt. Gemenge, welche zwischen den beiden Legierungen liegen sind gesättigte feste Lösungen mit 13% (Kamazit) und 44% (Taenit), wozu alle oktaedrischen Eisen gehören. Plessit ist das eutektische Gemenge von Kamazit und Taenit. Während der höheren Temperaturen waren die Meteoreisen feste Lösungen von γ-Fe und β-Ni und erreichten bei der sehr langsamen, der den Planeten entsprechenden Abkühlung den stabilen Gleichgewichtszustand. Die rascher abgekühlten terrestrischen Eisennickellegierungen sind alle metastabil.

Später erörtert Rinne (184) die aus den neueren physikalischchemischen Theorien gewonnenen Resultate der Eisen-KohlenstoffLegierungen. Es wird das Erstarrungs- und Umstehungsschema eines
Kohlenstoffeisens vorgeführt. Mit Rücksicht auf Anwendung der
neuen Lehren auf die Nickel- und Meteoreisen ist es wichtig zu beachten, daß das Eisen unter 1130° noch Differenzierungen vornimmt.
Man sagt "das Eisen steht um", es paßt sich durch innere Umwälzungen den neuen Temperaturverhältnissen an. Von 1600—900°

ist reines Eisen im Zustande von γ-Ferrit, bei 900-770 o als β-Ferrit und darunter als α-Ferrit vorhanden. Unterhalb der Temperatur von 1130° eines 4,3°/0 C-haltigen Eisens vollziehen sich die Veränderungen im festen Zustande und die zuletzt entstehenden Umlagerungsprodukte bezeichnet Rinne als "Eutropit" gegenüber dem Ausdruck "Eutektit" für das aus dem flüssigen Zustand zuletzt entstandene Produkt. Es wird dann mit Unterlegung eines wohlbekannten Roozeboom'schen Entmischungstypus das Erstarrungs- und Umstehungsschema von Eisennickel erörtert und auf die Meteoreisen angewendet, wie dies schon Osmond und Cartand getan hatten. Nach dem Roozeboomschen Schema gliedert sich die Strecke von 100 % Fe zu 100 % Ni in drei Abschnitte. Im ersten Abschnitte (0 % -ca. 6,5 % Ni) herrscht Mischbarkeit, auf dem zweiten besteht Nichtmischbarkeit (von RINNE als Lacune-Lücke benannt) (7%—ca. 50% Ni). Im dritten Abschnitt herrscht mit Unterbrechung an dem Punkte mit 68% Ni Mischbarkeit (50 % -100 % Ni). Demnach gruppiert sich das Nickeleisen in dem entsprechenden Gebiete in vier Abteilungen, von RINNE folgendermaßen benannt: I. Sublacunite, II. Lacunite, III. Superlacunite. IV. Dystektite. — Alle Meteoreisen gehören den Abteilungen I und II an. Unter Beibehaltung der alten Nomenklatur hat man unter Kamazit nickelarmen, unter Taenit nickelreichen Nickelferrit und unter Plessit das eutektische Gemenge von Kamazit und Taenit zu verstehen. Die Gruppierung der Meteoreisen nach obigem Schema ergibt: I. Sublacunite (Kamazit-Hexaedrit, Kamazit-Oktaedrit, körniger Kamazit); II. Lacunite. a. Hypeutrope Lacunite (Kamazit-Plessit-Siderite), b. eutrope Lacunite (Plessit-Siderite), c. hypereutrope Lacunite) (Taenit-Plessit-Siderite). Den Unterabteilungen a, b, c der Gruppen gehören alle Oktaedrite an. Im normalen einfachen Entmischungschema hat der die Kamazittafeln plattierende Taenit keinen Platz. RINNE erklärt diese Besonderheit des Taenit als Rückschlagbildung eines Überkühlungsvorganges oder als eine Löslichkeitsveränderung des Nickeleisens noch unterhalb der eutropischen Horizontalen.

Berwerth (59, 60) machte gelegentlich der Untersuchung des Meteoreisens von Mukerop die Beobachtung, daß die schleierig geätzten Flächen des Eisens dem Zustande des Eisens in den Brandzonen der Meteoreisen gleichsehen, woraus er den Schluß zog, daß der betreffende Eisenblock von Mukerop einer Erhitzung ausgesetzt gewesen sein müsse. Wenn sich also die Struktur natürlicher Meteoreisen durch Erhitzung wirklich verändert, so mußte eine künstliche Erhitzung eines Meteoreisens ebenfalls eine Strukturveränderung herbeiführen. Die Erhitzung einer Tolucaplatte (166) durch 7 Stunden bei ca. 950° C bestätigte die Umwandlung des Kamazites in eine unregelmäßige körnige flittrige Masse. Diese durch Erhitzung erreichte Umkristallisierung eines Meteoreisens im festen Zustande bezeichnete

Berwerth als Metabolisierung und alle durch Erhitzung veränderten Meteoreisen Metabolite. Die Erkenntnis dieser Strukturänderung bei Erhitzung gewann an Bedeutung als an vielen dichten und körnigen Eisen, was bisher übersehen worden war, eine versteckte oktaedrische oder hexaedrische Struktur erkennbar war (131). Seither wurde in Erfahrung gebracht, daß eine ungemein große Zahl von Oktaedriten, dann körnige und dichte Eisen künstlich erhitzt worden sind, und nur eine kleine Zahl der dichten und körnigen Eisen ihre Stelle als natürliche Metabolite in dem auf physikalischtheoretischer Grundlage angelegten Systeme behalten werden.

In gleicher Richtung bewegen sich die Untersuchungen von Berwerth und Tammann (340 oder 456) über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verschwinden der Neumann'schen Linien im erhitzten Kamazit bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen. Die Veränderungen im Kamazit hängen von der Zeit und der Temperatur ab. Die Versuchsresultate sind folgende:

Temperatur	Zeit	
700 °	240 Sek	
820°	20 "	Veränderung unvollständig
200 °	1 "	, or arrange arrangement
1100°	2 ,, {	Veränderung vollständig
1200°	1 ,, )	veranuerung vonstanung

Es wird dann das Verhalten der Neumann'schen Linien in den natürlichen Brandzonen besprochen und aus deren Breite gefunden, daß bei verschiedenen Meteoriten die Dicken der Brandzonen b sich wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten z verhalten, während deren die konstante hohe Temperatur an der Oberfläche herrschte, das wird nur um weniges jene Zeit sein, während der das Meteor am Himmel glänzte. Je breiter eine Brandzone ist, um so länger hat das Meteor geleuchtet. Künstliche Brandzonen wurden mittels des Gas-Sauerstoffgebläses am Meteoreisen von Mt. Joy zustande gebracht.

RINNE und Boeke (257) haben das Eisen von Tamarugal (El Inca) 4—14 Stunden bei 1300° erhitzt und konnten Berwerth's Angaben über die nach dem Erhitzen im Kamazit eingetretene Fetzenstruktur bestätigen. Aus Beobachtungen am Plessit konnten sie feststellen, daß beim Erhitzen der Taenit aus dem Plessit auswandert und Kamazit mit Fetzenstruktur an Stelle des Plessit zurückbleibt, somit ein Beispiel von Rinne's "Sammelkristallisation" vorliegt, was gleichzeitig beweist, daß ein plessitführendes Eisen durch Umkristallisation im festen Zustande des Materials zustande gekommen ist (über Sammelkristallisation siehe Rinne (284).

Eine sehr lehrreiche experimentelle Arbeit über die bei Erhitzung eintretenden Wandlungen im Meteoreisen veröffentlichten FRÄNKEL

und Tammann (270). Aus den Versuchen ging hervor, daß meteorisches Eisen sich in das technische Nickeleisen im Zustandsfelde des technischen  $\gamma$ -Nickeleisens umwandelt und daß diese Umwandlung um so schneller sich vollzieht, je höher die Temperatur ist. Für meteorisches Eisen wurde sowohl im  $\alpha$ - als im  $\gamma$ -Felde ein instabiler Zustand abgeleitet. Die Arbeit enthält auch ein Schema und Tabelle über die magnetische Umwandlung der untersuchten Eisen. Versuche, die meteorische Struktur künstlich zu erzielen, haben fehlgeschlagen.

In einer Erörterung des von Fränkel und Tammann in vorstehender Arbeit eingenommenen Standpunktes hat auch Guertler (330) an der Frage, ob das Meteoreisen eine stabile oder eine metastabile Erscheinungsform ist, teilgenommen. Unter Annahme des Standpunktes von Osmond, Boeke und Rinne liegt keinerlei Notwendigkeit vor, für das Meteoreisen metastabile Zustände anzu-

nehmen.

Auf die inhaltreiche Arbeit von Smith (260) über thermomagnetische Untersuchungen an Meteoreisen und künstlichen Nickellegierungen muß hier noch hingewiesen werden. Deren wissenschaftliches Ergebnis ist, "daß der Taenit selbst nicht homogen ist, sondern als eutektische Mischung aufzufassen ist, zwischen einer nickelarmen Komponente, Kamazit und einer nickelreichen mit einem Nickelgehalt bis zu 40%, analog dem Perlit des Gußstahls, der eine eutektische Mischung von Ferrit und Cementit darstellt. Auf Grund aller Versuche kann man sich von der Entstehung oktaedrischer Eisen folgendes Bild machen. Angenommen, daß eine Legierung gerade soviel Nickel enthält, als zum Zustandekommen der Widmannstätten'schen Figuren notwendig ist, ferner daß die Struktur durch Abkühlen von hohen Temperaturen erworben ist, so stellt dieselbe bis 700° eine homogene feste Lösung von Nickel und Eisen dar. Unterhalb 700° wird der Zustand metastabil, ohne daß Kristallisation eintritt, bei 600° ist die Labilitätsgrenze erreicht, Krystallkeime einer nickelarmen Legierung Kamazit, scheiden sich aus und ordnen sich in Gestalt eines oktaedrischen Netzwerkes. Ist die Abkühlung sehr langsam, so rückt die Kristallisation nur um diese erst gebildeten Keime vor, da die Konzentration eine derartige ist, daß der metastabile Zustand sich wieder einstellt und die Labilitätsgrenze nicht ein zweitesmal erreicht wird. Mit dem Festerwerden der nach den Oktaederflächen orientierten nickelarmen Lagen nimmt die nickelreichere feste Lösung ab. Dabei findet ein steter Ausgleich des Eisens und Nickels zwischen Kristall und fester Lösung statt bis der eutektische Endzustand erreicht ist und so kommen die nickelarmen Kamazitamellen mit den dünnen Lagen des Eutektikums, der Taenite, zustande. Bei raschem Temperaturfall wird die Struktur annähernd homogen werden.

Im Kristallbau der Meteoreisen sind in der allerletzten Zeit bemerkenswerte neue Lagerungsverhältnisse von Kamazit und Schreibersitlamellen aufgefunden worden. Rinne (335) beobachtete im Goamus Eisen (gehört mit Mukerop zu den übrigen Blöcken aus Gibeon) einen Eisentypus, an dem neben den oktaedrischen Lamellenzügen untergeordnet auch Lamellen nach den Würfelflächen vorhanden sind. Durch Troilitbänder sind auch Bauflächen nach dem Rhombendodekaeder angedeutet. Der neue Typus erhielt die Bezeichnung Tessera-Oktaedrit.

An günstig geführten Schnittflächen des Eisens von Karthago konnte Kaemmerer (480) einen nach zwei Zonen des Rhombendodekaeders erfolgten Lamellenbau nachweisen.

Dodekaedrische Lamellen von Schreibersit hat Brezina (136) in den Oktaedriten von Tazewell, Ballinoo, Narraburra Creek, Augustinowka, und Independence County feststellen können.

Zwillingsstruktur im großen wurde von Berwerth (59 und 60) und gleichzeitig von Brezina und Cohen (61) an einem Blocke von Mukerop aufgefunden. Nach Berwerth liegt ein gigantischer Wiederholungszwilling nach dem Spinellgesetze vor, bestehend aus vier Teilindividuen. An einer Platte desselben Blockes in Budapest ist noch ein fünftes Individium vorhanden. Später erkannte Referent die gleiche Zwillingsbildung an Laurens County, und an dem von Cohen als Bethany beschriebenen Eisen. Ein Stück des Eisens von Bitburg kann noch neu zugefügt werden.

HIMMELBAUER (301) hat die Orientierung auf den Schnittflächen der ersten drei vorstehend genannten Eisenzwillinge mittels graphischer Methode bearbeitet.

Schon viel früher (Ann. d. naturh. Hofmus., Bd. 8, 1893) hat Linck aus Tolucaeisen den polysyntethischen Zwillingsbau der Lamellen nach dem Spinellgesetze konstatiert. Aus Erfahrung kann Referent hier hinzufügen, daß vornehmlich die Oktaedrite mit mittleren Lamellen fast durchwegs Zwillingsstöcke darstellen.

Nachdem die Entstehung der Widmannstätten'schen Figuren ihre theoretische Erklärung gefunden hatte, konnte man mit großer Zuversicht Versuche über die künstliche Herstellung der Meteoreisenstruktur erwarten. Vorerst erhielt Belaiew (290, 401) bei Versuchen, die der Auffindung der verloren gegangenen Vorschrift zur Herstellung des Damascenerstahles galten, in einem 0,55 % C-haltigen Stahle die Widmannstätten'schen Figuren in einer früher nicht erreichten Vollkommenheit, bei Anwendung sehr langsamer Abkühlung, während des Ferritabscheidungsintervalles. Bald darauf hat dann Benedicks (323, 324) unter Anwendung der Erfahrungen von Belaiew und im Anschluß an das von Osmond und Cartaud in Gemeinschaft mit Roozeboom entworfene theoretische Umwandlungsschema des Meteoreisens mit entsprechenden Eisennickellegierungen würflig spaltende

Körner und oktaedrisch gelagerte Balken erhalten, es fehlen aber alle sonstigen Attribute der echten Meteoreisenstrukturen.

## Mineralogische Beobachtungen.

Bei der Untersuchung von Pyroxenen der Konga- und Hunnadiabase und einiger anderer verwandter Gesteine fand Wahl (264), daß die monoklinen Pyroxene dieser Gesteine sämtlich einen niedrigen Kalkgehalt und kleinen optischen Achselwinkel haben. Diese ergebnisreichen Untersuchungen führten auch zur Prüfung der monoklinen Meteoritenpyroxene, von denen Tschermak schon angegeben hat, daß sie sich von allen irdischen Pyroxenen durch ihre Kalkarmut unterscheiden. Die umfangreiche und an wissenschaftlichen Resultaten ergiebige Arbeit kann an dieser Stelle nur zur Nachlese im Urtexte empfohlen werden und auch bezüglich der Meteoritenpyroxene müssen wir uns auf Mitteilung des Endresultates beschränken. WAHL hat eine ganze Reihe von Meteoritenpyroxenen untersucht, von denen nur in einzelnen wenigen Fällen und auch dann oft mangelhafte Beobachtungen vorlagen und uns ein Grundschema für die weitere Untersuchung der Meteoritenpyroxene gegeben. Es wurde gefunden, daß "bei allen untersuchten Eukriten, Howarditen und Siderolithen der monokline Pyroxen fast einachsig ist und daß, wo sich die Zusammensetzung des Materials aus der Analyse berechnen läßt, dasselbe einen nur niedrigen Kalkgehalt aufweist". Geprüft wurden die Pyroxene aus den Eukriten (Juvenas, Jonzac, Stannern, aus Peramiho sind Berwerth's Daten eingesetzt), dem Shergottit, den Howarditen (Luotolaks, La Vivionère = Le Teilleul), dem Bustit, Ureilit (Novo Urev). Angrit, den Chondriten (Mezö-Madarasz, Bjurböle), Mesosideriten (Hainholz, Mincy, Estherville, Dona Inez, Llano del Inca), Grahamiten (Vaca muerta, Mejillones, Crab Orchard - Powder Mill Creek, Morristown). -

Auf Grund der neuen Tatsachen hat der Verfasser eine neue Nomenklatur für die Pyroxengruppe vorgeschlagen, die auf die Übergänge begründet ist, wie sie sich zwischen den drei monoklinen Augiten, dem Hedenbergit, Diopsid und basaltischem Augit nach den rhombischen Endgliedern, dem Hypersthen, Broncit und Enstatit hin vollziehen. Alle diese Pyroxene, die innerhalb der Pyroxenreihe eine selbständige Reihe ausmachen, wurden unter dem Namen "Enstatitaugite" vereinigt. Die monoklinen Pyroxene der Meteoriten erhalten folgende Namen: Hedenbergithypersthen die Pyroxene der Eukrite und wahrscheinlich auch jene der Howardite mit kleinem Achsenwinkel, Diopsid-hypersthen die Pyroxene des Shergottits, Enstatitdiopsid der monokline Pyroxen des Bustits, Diopsidenstatit der Pyroxen des Ureilits, die Pyroxene der Siderolithe wurden nicht näher erkannt, bis auf weiteres wären sie als Diopsidbronzite zu bezeichnen.

In einer zweiten Abhandlung erörtert Wahl (339) auf Grundlage der heutigen Entwicklungsphase der Chemie und der mikroskopischen Petrographie die chemischen Beziehungen der Meteoriten zu den irdischen Gesteinen. Es werden die Grundstoffe und ihre Verbindungen, die Zusammensetzungen der Meteoritenminerale mit denjenigen der irdischen Gesteine verglichen und daraus gefunden, "daß die Meteoritenminerale und die meteorischen Gesteine durch einen geringeren Gehalt an Sauerstoff den entsprechenden irdischen Mineralen und Gesteinen gegenüber charakterisiert sind".

Ein Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Meteoriten untereinander ergibt eine Verschiedenheit derselben auf Grund ihres Oxydationsgrades. Der Unterschied der drei Gruppen von Siderolithen besteht chemisch nur darin, daß sie in verschiedenem Grade oxydiert sind. Wird einem Mesosiderit (Fe + Pyroxen + Olivin) Sauerstoff zugeführt, so wird ein Teil des Eisens zu Eisenoxydul oxydiert werden und mit dem Metasilikat ein Orthosilikat bilden, und man erhält so den aus Olivin (Orthosilikat) und Eisen bestehenden Pallasit.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Chondrite nach den Zahlen der Gewichtsprozente, so unterscheiden sie sich erheblich voneinander. Ein Vergleich ihrer Zusammensetzung nach Metallatomprozenten zeigt dagegen einen geringeren Unterschied. Der Quarzgehalt in St. Marks und des Tridymit in Rittersgrün ist nur die Folge eines geringen Sauerstoffgehaltes. - Wie der Oxydationsgrad eine Verschiedenheit der Meteoritenminerale untereinander bedingt, nimmt derselbe auch auf die allgemeine Beschaffenheit der Meteoriten Einfluß. Im Magma bilden sich vorerst jene Oxyde, welche nicht von den übrigen Grundstoffen reduziert werden. Die Oxyde des Eisens werden von den meisten Leichtmetallen reduziert. Der Gehalt der Meteoriten an metallischem Eisen ist demnach eine Folge von chemischen Gesetzmäßigkeiten. Eine Tabelle der Bildungswärme der Oxyde gibt uns Aufschluß, warum das Eisen immer nickel-, kobalt- und kupferhaltig ist. Die Bildungswärme der letzteren ist nämlich geringer als die des Eisenoxyduls. Hieraus erklärt sich auch die bekannte Tatsache. daß der Olivin der Nickeleisen nickelfrei und die Olivine der irdischen Gesteine nickelhaltig sind. Der geringe Oxydationsgrad der Meteoritenmagmen hat auch die Bildung des Oldhamit ermöglicht. Sieht man den Fall vor. daß nicht soviel Sauerstoff vorhanden ist, um alle Leichtmetalle zu oxydieren, so muß ein Gestein mit einem großen Gehalte an einem Leichtmetalle entstehen, z. B. Calcium, Natrium oder auch Silicium. Ein Stein mit solcher Zusammensetzung wird aber nie zur Erde gelangen, da er in der Erdatmosphäre sofort oxydiert wird.

Aus der Tatsache, daß man keine Meteoriten kennt, die den saueren irdischen Eruptivgesteinen entsprechen, wäre zu folgern, daß eisenärmere an Alkalien und Erdalkalien reichere meteorische Magmen zu Gesteinen führen, welche schon Leichtmetalle in gediegenem Zustande enthalten und darum auch unter den auf die Erde gelangenden Meteoriten nicht vertreten sein können. Es ist also nicht erlaubt, aus der Beschaffenheit der Hauptmasse der kosmischen Körper, den Meteoriten eine alleinige Zusammensetzung aus Eisen und Magnesiumsilikaten zuzuschreiben.

Im Stein von Saint Christophe la Chartreuse beobachtete Lacroix (215) nach (100) feinlamellierte Stückchen von Klinohypersthen, in der Vertikalzone mit der Maximalauslöschung von 29°. Doppelbrechung gleich dem vorhandenen rhombischen Hypersthen. Der Klinohypersthen wird als eine dimorphe Modifikation des rhombischen Pyroxens aufgefaßt, die aus dem rhombischen Pyroxen hervorgeht, wenn eine gerade unter dem Schmelzpunkt bleibende Erhitzung stattgefunden hat. Findet Schmelzung des Hypersthens statt, so kristallisiert die monokline Modifikation wieder aus, wie dies anderwärts nachgewiesen ist. Mit dem Klinohypersthen ist monokliner Augit mit einer Auslöschung von 40° gesetzmäßig verwachsen.

Ferner hat Lacroix (215) Klinohypersthen in folgenden Chondriten beobachtet: Tysnes, Lancé, Siena, Saint Mesmin, Pultusk, Amana, Limerik, Cabarrus, Murcia, Kerilis, Renazzo, Deniquilin, Mac Kinnay, Sevrukovo, Benares, Bjurböle, Kesen, Ornans, Mißhoff, Ochansk, Tieschitz, Krähenberg, Tennasilm und Klinohypersten-Chondren in Indarch. Klinoenstatite sind noch nachgewiesen von Wahl (Brezina 295) in Mern, Merrill (250) in Selma, Couyat (462) in Hedjaz.

Lacroix (215) macht die Bemerkung, daß die Klinoenstatit führenden Chondrite immer auch chondrenreiche seien. Es erscheint dies ganz begründet, wenn man mit dem Referenten die Chondrite als pyrometamorphe Gesteine betrachtet, deren Urprodukte nach der teilweisen Schmelzung eine rasche Abkühlung erfuhren. Mit der weiteren Klärung dieser Entstehungsart der Chondrite wird auch die Bildung der Chondren eine andere Erklärung zulassen, als das Hervorgehen derselben aus schwebend kristallisierten Schmelztropfen.

Den Enstatit aus Bishopville untersuchten Allen, Wright und Clement (192) und fanden: Spaltbarkeit (110) gut.  $\gamma=1,658, \beta=1,653, \alpha=1,650, c=c, 2 V=31^{\circ}, opt.$  Charakter positiv. Eingeschaltete monokline Pyroxenlamellen hatten die Auslöschung c:c=21°. Auf die im Erscheinen begriffene Abhandlung über "die Pyroxene der Meteoriten" von Michel (482) soll hier hingewiesen sein. —

Am Olivin, dem Hyalosiderit nahestehend, beobachtete LACROIX (215) im Stein von Christoph la Chartreuse die Formen (001), (010), (120), (011) mit dem optischen Achsenwinkel von nahezu 90° bei negativem Charakter der Doppelbrechung.

Olivin-Kristalle aus dem Pallasiten von Pawlodarsk hat

J. Jeremejew (15) untersucht. Die rotbraunen Olivine haben folgende Formen: (112), (111), (116), (121), (110), (001), (021), (102), (011), (010), (101). In der Zone (101): (102) ist noch eine Fläche (hol) vorhanden. Die Kristalle führen mit 90° und 45° zueinander geneigte Kanäle. die nach Cohen vermutlich Mikrolithe sind. Gleiche Kanäle hat er im Olivin des Pallasiten von Brahin und auch in irdischen Olivinen (Glinkit) vom See Itkul, Ural, beobachtet.

Ein monticellitähnliches Mineral fand LACROIX (215) im Stein von Saint Christophe la Chartreuse. Farblose Täfelchen, einfachbrechend mit zwei sich unter 60° schneidenden Spaltbarkeiten. Interferenzbild nicht erhältlich. An anderen doppelbrechenden Schnitten desselben Minerals fand sich nur eine Spaltrichtung mit dazu orientierter Auslöschung. Doppelbrechung niedriger wie am Olivin und höher wie jene des Feldspates. Lacroix will den unsicher charakterisierten Gemengteil dem von Tschermak als monticellitähnlich bezeichneten Mineral gleichstellen, hegt aber diesbezüglich einige Zweifel, da der Monticellit des Vesuvs eine sechsmal größere Doppelbrechung besitzt als das hier unbestimmte Mineral.

Eine im Erscheinen begriffene Publikation von Michel (483) wird die "Plagioklase der Meteoriten" abhandeln.

Den Feldspat im Stein von Saint Christophe la Chartreuse bestimmt Lacroix (215) nach dem Ergebnis der Analyse als Labradorit (Ab, An, ). — Maskelynit beobachtet Lacroix (215) als Gemengteil im selben Steine und in dessen Schmelzrinde.

Silikateinschlüsse im Tolucaeisen bestehen nach Tschermak (317) aus Broncit, Augit und einem dem Andesin nahestehenden Oligoklas (Ab, An).

Ein neues Mineral Weinbergerit, benannt nach dem Kommerzialrate J. Weinberger in Wien, beschreibt Berwerth (195) aus dem Meteoreisen von Kodaikanal. Radialstrahlige Aggregate. Rhombisch. Farblos. Härter als Glas, Spaltbarkeit nach (010). Achsenwinkel nicht höher als 20-30°, b=b, c=a. Negativ. Achsenebene paralell (010). Lichtbrechung schwächer als Apatit. Doppelbrechung niedrig. Chemische Zusammensetzung nach E. Ludwig: SiO<sub>2</sub> 45,31, FeO 39,44, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,04, Na<sub>2</sub>O 5,21. Mit Weinbergerit kommen zusammen vor Diopsid und Broncit. Der Diopsid besitzt normales optisches Verhalten. (Auslöschung c:c=39°.) Zwillingslamellierung nach (001). Der Broncit ist dicktaflig nach (100). Optischer Charakter positiv. a=b, b=a, c=c. Mit den Kopfenden des Diopsides gesetzmäßig nach (010) verwachsen. Kodaikanal ententhält auch Glaskugeln, die Broncitnädelchen und halbkugelige also in situ gebildete Broncitchondren führen.

Apatit wurde von Berwerth (195) skelettförmig und in Körnern im Weinbergerit, in Nädelchen in der Feldspatzwischenmasse im "Nakhlit" (431) und von Tschermak (318) in Angra dos Reis beobachtet. Es sind dies die ersten direkt nachgewiesenen Apatitvorkommen in Meteoriten.

Zu den Oldhamitvorkommen in Busti, Bishopville und Aubrès sind noch hinzugekommen, Hvittis (93), Allegan (285) und Indarch (215). In Hvittis sind es nach Borgström helle, braungelbe, durchsichtige Körner zwischen Enstatit. Zeigen zwei zueinander senkrechte Spaltbarkeiten. Lichtbrechung höher wie bei Oligoklas und Enstatit. In Salzsäure löslich ohne Ausscheidung von Schwefel, im Gegensatz zu der Angabe von Maskellyne.

FARRINGTON (109) macht Mitteilung, daß bei Anbohrung des Steines von Saline Township in der Tiefe von 5,5 cm "freier Phosphor" angetroffen wurde. Knoblauchgeruch, Leuchten des Bohrloches im Dunkeln und Reaktion auf Phosphorsäure in den Bohrspänen,

werden als Beweis geführt.

BERWERTH (457) hat das Auftreten von Quarz als Gemengteil der Eukrite von Stannern, Jonzac und Peramiho beschrieben. Der Quarz wird aus dem Zerfall des Augites hergeleitet, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Magnetit. Im Eukriten von Juvinas wurde die freie Kieselsäure als Tridymit angetroffen. Letzterer wurde auch in einem eukritischen Einschluß in Vaca muerta gefunden. Reichlich Quarz führt nach Klein der Entstatitchondrit St. Marks. Siehe Cohen (199).

Bei einer Verarbeitung von 53 kg des Meteoreisens von Canon diablo erhielt Moissan (155, 181, 182) in unlöslichem Rückstande in Salzsäure neue Verbindungen, gewonnen aus den dunklen, aus Troilit, Eisenphosphid und Eisencarbid bestehenden Einschlüssen: Silicium-carbid (SiC) = Karborundum, in der Natur bisher nicht nachgewiesen, in Form von grünen, hexagonalen Kriställchen, dann ein Phosphoreisen ( $P_2Fe_3$ ), Spez. Gew. ca 3,2, in Form von Nadeln, bestehend aus 72,43 % Fe und 26,46 % P mit Spuren von Ni und C und in Form von Würfeln, bestehend aus 72,43 % Fe und 26,46 % P. Außerdem wurden erhalten 40 % C. Der größte Teil ist amorph, der kleinere Teil Graphit und schließlich fanden sich Körnchen schwarzen und Körnchen durchsichtigen Diamants. Alle Verbindungen und die Kohle finden sich in den großen dunklen elliptischen Knollen und Adern des Eisens.

Nach Moissan u. Osmond (184) enthält Canon Diablo außer den normalen Gemengteilen oxydische Massen und Kügelchen von zertrümmertem Troilit, von Schreibersit uud dieser wieder von Cohenit umschlossen. Aus der Anordnung der oxydischen Massen wird bei deren Entstehung auf mechanische Wirkungen geschlossen, wobei Schreibersit und Cohenit verschwinden und nur noch durch Eisenoxydullamellen geschieferte Sulfide übrig geblieben sind. Nach Moissan (183) besteht die dunkle Substanz der Canon-Diablo-Knollen aus Fe 66,95—67,51, Ni 1,77—1,93, Co Sp., S 19,21—22,15, P 2,30—2,37, Si Sp., Mg Sp., C 1,96.

Das Vorkommen von Diamant in Canon Diablo gab Moissan Veranlassung zu Versuchen künstlicher Herstellung von Diamanten in Eisenschmelze. Es wurde gefundon, daß Druck die Entstehung von Graphit beziehungsweise Diamant beeinflußt. Bei raschem Entweichen der Gase setzt sich in den entstehenden Bläschen Graphit ab. Verursacht eine Kruste auf der Schmelze im Innern stärkeren Druck, so entsteht Diamant. Zusatz von Eisensulfid erhöht die Ansbeute an Diamant. Eisenphosphid vermindert die Diamantausscheidung. Siliciumcarbid (Moissanit) macht keinen Einfluß geltend. Nickeleisen verhält sich ähnlich wie reines Eisen. Alle erhaltenen Diamanten zeigten schwache Doppelbrechung.

Tassin (228) hat in den Zwischenräumen eines Knoten im Eisen von Canon Diablo ebenfalls Kohlenstoffeisen in Begleitung von Graphit, amorpher Kohle und Troilit gefunden. Fe 88,84, Ni 4,00, Co Sp., Si 2,00, C 4,35, P 0,87 %. Spez. Gew. = 6,910. Außer in der Zusammensetzung vom Cohenit (Cementit) durch Farbe, Weichheit und nicht kristallinische Beschaffenheit verschieden.

Auf Grundlage des Zustandsdiagrammes von Eisen und Schwefel von TREITSCHKE U. TAMMANN (Zeitschr. f. Anorg. Chem., Bd. 49, 1906, S. 320) haben RINNE u. BOEKE (257) die Entstehungs- und Umwandlungsgeschichte des Troilits verfolgt. Unter Anwendung des Diagrammes auf Meteoreisen wird man zur Annahme geführt, "daß eine nickelhaltige, eisenreiche Eisen-Eisensulfidschmelze, falls ihr Sulfidgehalt ein gewisses geringes Maß überschreitet, zunächst Eisenkristalle mit etwas Sulfidbeimischung ausschied und daß sich dann in der Restschmelze flüssige an Sulfid reiche Tropfen emulsionsartig aussonderten". Bei weiterem Erkalten kristallisierte noch etwas Eisen, bis bei Erreichung des Eutektikums die Troilittropfen erstarrten. Der Troilit und auch der Troilit der Schreibers'schen Lamellen sind der jüngste Gemengteil. Bisher galt der Troilit als der ältere Gemengteil im Eisengefüge. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich nach Rinne-BOEKE dadurch, daß das Meteoreisen im festen Zustande eine Umkristallisation erfuhr, deren Ergebnis das jetzige Eisengefüge ist. Der Troilit kommt bei niedriger Temperatur als a Troilit und bei höherer ca. 140° in einem & Troilitzustande vor. Dieser Umstand ist auch untersucht worden und es wurde gefunden: Eisensulfid und Eisen stellen bei 1380 Mischkristalle mit maximal 7% Eisengehalt dar. Die Mischkristalle von 7% Eisen und 93% Eisensulfid erfahren bei 138° ohne Temperaturintervall, also ohne Konzentrationsänderung einen Modifikationsumschlag. Mischkristalle mit weniger Eisen besitzen eine niedrigere Umschlagstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf und die Modifikationsänderung wird mehr und mehr verzögert. Schließlich bleibt die Umwandlung aus. Für die Modifikationsänderung des Troilits wurde aus Versuchen mit Kohlenstoff und Eisensulfid gefunden, daß ersterer wie Eisen wirkt. Hiernach ist anzunehmen, daß die Umwandlungsfähigkeit des Troilits die Folge seines geringen Kohlenstoffgehaltes ist.

Bei den Studien der mineralischen Eisensulfide von Allen, Crenshaw, Johnston u. Larsen (453) wird auch der Troilit und seine Beziehung zum Pyrrhotin besprochen. Der im Meteoreisen ausgeschiedene Troilit enthält aus diesem Grunde, nämlich bei Überschuß des Eisens. keinen gelösten Schwefel, während in steinigen Partien wahrscheinlich gewöhnlicher Pyrrhotin enthalten ist. Der Troilit ist nicht als selbständiges Mineral, sondern als das Endglied einer Reihe von festen Lösungen zu betrachten. Er kristallisiert höchst wahrscheinlich hexagonal (Linck, Ber. 32, 1899, S. 895).

Auf Rostrinden des Meteoreisens von Augustinowka (Werchne-Dnieprowsk) wurde von Cohen 104), Nikelsmaragd in kleinen Tafeln oder feinschuppigen Aggregaten mit schwacher Doppelbrechung beobachtet.

Von Jaczewsky (24) wurden wenige, weiß metallglänzende Körnchen von Nickeleisen aus dem Sande des Flusses Onot ausgewaschen. Ihr Ursprung, ob tellurischer oder meteorischer Natur, wird unentschieden gelassen.

Davison (65) beschreibt kleine Kriställchen (100) (111) von Cliftonit, gewonnen aus Troilit des Eisens von Smithville. Der Cliftonit ist nach dem Verfasser weder nach Pyrit noch nach Diamant pseudomorph, sondern direkt kubooktaedrisch auskristallisiert, wie ja regulären Graphit auch Moissan bei Anwendung sehr hohen Druckes erhalten hat.

Berwerth (196) beschreibt aus dem Stein von Laborel ein Eisenkorn mit Dimensionen von 7:6:5 mm. Es trug auf einer Hälfte, die Kristallflächen (011) (111) (100) und Vicinalflächen (hhk) (hko).

Wie unter ähnlichen Bedingungen Gleiches entsteht, bezeugt uns eine Gegenüberstellung der künstlichen Minerale in technischem Eisen (I) und der natürlichen Minerale in den Meteoreisen (II):

	I	II
Fe	Ferrit	Eisen
(Fe.C)	Martensit	Kohlenstoffeisen
Fe <sub>3</sub> C	Cementit	Cohenit
Fe <sub>3</sub> P	Eisenphosphid	Schreibersit
FeS	Eisensulfid	Troilit
SiC	Siliciumcarbid	Moissanit
	(Karborundum)	

Den bei der Umkristallisation um Troilit oder Schreibersit oder auch andere Einschlüsse im Meteoreisen abgelagerten Kamazit, den Reichenbach sehr zutreffend Hülleisen oder Hüllkamazit nannte, bezeichneten Brezina u. Cohen mit dem Namen Wickelkamazit. Da eine Wickelung nicht vorliegt, erweckt diese Bezeichnung falsche Vorstellungen über die Ausbildungsweise des Hüllkamazit. Anpassend an die Namen der übrigen Eisenbestandteile schlug Berwerth (195) für den Hüllkamazit den Namen Epikamazit vor. Später gebrauchten Rinne u. Boeke (257) den Ausdruck Kelyphokamazit.

Der "Nakhlit", eine neue Art eines kristallinisch-körnigen Meteorsteins, besteht nach Berwerth (431) aus den wesentlichen Gemengteilen Diopsid und Olivin mit wenig Oligoklas, dann etwas Glas, Apatit und Erzkörnchen. Als sekundäre Bildungen sind vorhanden ganz wenige Bronzitchondren, brecciöse Füllmasse und zu ihnen gehörige Magnetitkörnchen. Aus der chemischen Analyse hat Prior (475) folgende prozentische Mineralzusammensetzung berechnet: Feldspat 6,76%, Magnetit 1,87%, Ilmenit 0,73%, Chromit 0,49%, Troilit? 0,17%, Diopsid 76,70%, Olivin 13,25%, Wasser 0,24%.

Der Diopsid ist verzwillingt nach (100), dann allgemein nach (001). Optische Achsenebene liegt in der Symmetrieebene. Optischer Charakter positiv. Auslöschungsschiefe  $c:c=44^{\circ}$ ,  $2 \ V=44^{\circ}$ . Dispersion um die Ache A kaum merklich, aber doch vorhanden, um die Achse B nicht bemerkbar. Prior gibt an:  $c:c=40^{\circ}-44^{\circ}$ ,  $2 \ V=44^{\circ}$  bis 48°. Doppelbrechung 0,030 cca, einen mittleren Brechungscoefficienten=1,685. Der Olivin hat nach Prior den mittleren Brechungscoefficienten=1,785 cca, Doppelbrechung  $\gamma-\alpha$  nahezu 0,052, optischer Achsenwinkel  $2 \ V=67^{\circ}$ . Berwerth gibt an: opt. Char. positiv,  $\rho > v$  um  $\alpha$ . Enthält bräunliche Einschlüsse nach Art der Titaneisenglimmer in den Hypersthenen. Prior fand die Zusammensetzung für Diopsid=3MgSiO3.3CaSiO3, 2FeSiO3 und für Olivin=2Fe2SiO4. Mg2SiO4. Spez. Gew. d. Olivin=3,98.

### Schmelzrinde der Meteorsteine.

Am Steine von St. Christophe la Chartreuse konnte Lacroix (215) und am Steine von St. Michel Borgström (459) die Schmelzrinde genauer untersuchen. In beiden Fällen wurden die von Tschermak festgestellten drei Zonen "Schmelzrinde", "Saugzone" und "Imprägnationszone" in guter Entwicklung vorgefunden. —

Auf Grund seiner Erfahrungen an den Andesiten des Mt. Pelée möchte Lacroix diese Erscheinungen an der Oberfläche der Meteorsteine auf verschiedene Oxydationsstufen zurückführen. Er hatte gefunden, daß sehr heiße Andesitlava, wenn sie ganz unvermittelt mit der atmosphärischen Luft in Berührung kam, eine schwarze oder

rote Färbung annahm, und die vorhandenen Olivine und Hypersthene waren vollständig opak geworden. An einem durch alle drei Schmelzzonen des Meteoriten durchgehenden Olivin war er im äußeren Teile geschmolzen, im mittleren von schwarzen Adern durchzogen und im dritten opak geworden wie im Andesit. Die Temperatur wird auf 1400° geschätzt. Der Feldspat war in der Rinde geschmolzen, Nickelund Schwefeleisen waren unverändert. Die Olivine und Hyperstene waren zersprungen und etwas schwarz geadert.

Im Steine von St. Michel wurden die schwarzen Sprünge und Spaltenfüllungen der Imprägnationszone von Borgström als Troilit befunden, entgegen der häufigen Angabe, daß diese Imprägnationen geschmolzene Silikate seien. Den ungewöhnlichen Reichtum an Troilit in der Randzone erklärt der Verfasser aus der niedrigen Schmelzbarkeit des Troilit, bei der er von der heißen Oberfläche in das Innere des Steines verjagt wird. Die Breite der Saug- und Imprägnationszonen, die ein Ausdruck des Temperaturgefälles in den Oberflächenschichten der Meteoriten sind, benützt der Verfasser dazu, um mit Hilfe der Temperaturdifferenzen an der Oberfläche und im Innern des Steines die Dauer des Erhitzens zu taxieren. Es wurde aus der mathematischen Berechnung nach A. F. Sundell die Erhitzungszeit t=1,06 Sec. gefunden, was mit der Dauer der leuchtenden Bahn des Meteoriten übereinstimmt.

## Fallgeschwindigkeit und Entstehung des Knalles beim Niederfallen eines Meteoriten.

Beim Meteoritenfall von Hvittis konnte Borgström (93), gestützt auf Formeln der theoretischen Ballistik, feststellen, daß der Meteorit die Erdoberfläche mit einer Geschwindigkeit von 178 m in der Sekunde erreichte.

Es wird dann untersucht, ob der Meteorstein seine Geschwindigkeit nur durch die Schwerkraft erhalten hat und gefunden, daß die Geschwindigkeit mit der die Meteoriten auf die Erde gelangen, nicht auf ihrer kosmischen Geschwindigkeit beruht, sondern durch die beim Fall wirkenden Kräfte, also die Schwerkraft und den Widerstand der Luft bestimmt wird, darnach Meteorsteine gewöhnlicher Größe die Erde mit einer Geschwindigkeit erreichen, die unabhängig von ihrer kosmischen Geschwindigkeit ist. Letztere Ableitungen beruhen auf Schiaparelli's mathematischen Formeln über diesen Gegenstand und widersprechen der später von Haidinger aufgestellten Theorie von einem Hemmungspunkte des Meteoriten, einem Punkte der Meteoritenbahn, auf dem der Meteorit einen Augenblick stille steht.

Über die Entstehung des Knalles bei einem Meteoritenfall waren verschiedene Ansichten verbreitet. Borgström schließt sich folgender

Anschauung an. Nach Doss (Neues Jahrb. 1892, Bd. 1) und E. Mach 1) entsteht derselbe sowie bei den Geschossen durch die sogenannte Kopfwelle, eine Schallwelle von der Gestalt eines hohlen Kegels, dessen Achse die Bahn des Meteoriten und dessen Spitze an der Vorderseite des letzteren liegt. Die von Doss gegebene auf Mach's Untersuchungen über die Schallgeschwindigkeiten bei einem scharfen Schusse gestützte Erklärung mag hier wiederholt werden: "Der kanonenschußähnliche Knall, welcher so oft gehört wird, ist nichts anderes als die Knallkopfwelle, welche sich vor dem Meteoriten auf seinem Laufe durch unser Luftmeer bilden muß, die anfangs mit derselben Geschwindigkeit wie der Stein sich vorwärts bewegt und erst von dem Momente an dauernd vorauseilt, in welchem der Meteorit durch die Erregung der Schallwellen, durch Bildung von Luftwellen hinter sich und durch die Reibung der Luft eine Geschwindigkeit erreicht hat, die unter der in den betreffenden Höhen geltenden normalen Geschwindigkeit steht.

Borgström (459) berichtet, daß die Schallphänomene des Meteoriten von St. Michel innerhalb eines Kreises mit dem Radius von ca 80 km hörbar waren. Außer den normalen Detonationen wird als einer sonderbaren Erscheinung, auch das Auftreten von einem zischenden Geräusch gemeldet, das nur jene Beobachter hörten, welche auf der Seite sich befanden, von der das Meteor gekommen ist. Wegen der großen Entfernung der Berichterstatter von der Bahn des Meteoriten hätte bis zum Standort derselben eine Schallwelle mit der Geschwindigkeit von 340 m in der Sekunde mehrere Minuten gebraucht. Das zischende Geräusch, das aber viel früher, wenige Sekunden nach dem Aufleuchten eintrat, konnte also nicht die Schallwelle des Meteors sein. Die Geschwindigkeit des Geräusches war wenigstens huntertmal größer als die Schallgeschwindigkeit. Ähnliche Beobachtungen sind auch von den Meteoritenfällen von Amana (Homestead) und Tysnes gemeldet worden.

<sup>1)</sup> Mach's experimentelle Untersuchungen über diesen Gegenstand sind in folgenden Abhandlungen veröffentlicht:

E. MACH U. J. WENTZEL, Ein Beitrag zur Mechanik der Explosionen. Sitzungsber. d. k. Akad., Bd. 92, 2. Abt., 1885, S. 625.

E. Mach u. E. Salcher, Photographische Fixierung der durch Projektile in der Luft eingeleiteten Vorgänge. Sitzungsber. d. k. Akad. Wien, Bd. 95, 2. Abt., 1887, S. 764.

E. Mach u. P. Salcher, Über die in Pola und Meppen angestellten ballistisch-photographischen Versuche. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, Bd. 98, 2. Abt., 1889, S. 41.

E. Mach, Über die Schallgewindigkeit beim scharfen Schuß nach den von dem Kruppschen Etablissement angestellten Versuchen. Sitzungsber. d. k. Akad. Wien, Bd. 98, 2. Abt., 1889, S. 1257.

E. Mach u. L. Mach, Weitere ballistisch-photographische Versuche. Sitzungsber. d. k. Akad. Wien, Bd. 98, 2. Abt., 1889, S. 1310.

Aus einer Darstellung der Erforschung der obersten Atmosphärenschichten von Wegener (479) erfahren wir, daß man bei ca 70 km Höhe von der Grenze zwischen der unteren, vorwiegend aus Stickstoff, und einer oberen aus Wasserstoff und Geocoronium bestehenden Atmosphäre sprechen kann, und die Luftgase sich von unten nach oben in folgender Verteilung finden: Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Geocoronium. Die verschiedenen Luftschichten haben auf die Verbreitung des Schalles und die Lichterscheinungen der Meteore Einfluß. Die Lichterscheinung der Sternschnuppen spielt sich vollständig in der Wasserstoffsphäre ab. Man kann annehmen, daß die Sternschnuppen bei etwa 150 km aufleuchten und bei 80 km verlöschen, sie können also bei dem Sauerstoffmangel nicht verbrennen, sondern nur verdampfen. Die Lichterscheinung eines Meteoriten ist auf die Kompression des Gases vor dem Meteoriten zurückzuführen. Bei der großen Geschwindigkeit ist der Wasserstoff bereits sehr träge auszuweichen und wird daher zur Glühtemperatur erhitzt, was zur Auflösung und Zerstreuung des Meteoriten längs seiner Bahn führt. Beim Eintritt in die Stickstoffatmosphäre schwillt die Lichtintensität an. Damit stimmt überein, daß auch sonst helle Meteore anfangs das Aussehen von Sternschnuppen bieten und erst von einem bestimmten Punkte der Bahn an heller leuchten. Das Meteor endigt in der Stickstoffatmosphäre meist mit einer Explosion, die dadurch entsteht, daß der Druck der heißen Gase die Druckfestigkeit des Steines überschreitet und denselben zersprengt. (Bei dieser herkömmlichen Vorstellung bleibt die Tatsache ungeklärt, wieso es kommt, daß nach der Zertrümmerung durch Explosion in Erdnähe die Steinbruchstücke berindet niederfallen. Der Ref.) Spektroskopische Beobachtungen haben ergeben, daß die Leuchterscheinungen von Meteoren, die ja wesentlich von glühender Luft herrühren, die Wasserstoff- und Stickstofflinien geben. Die Sternschnuppen leuchten meist grünlich, die Feuerkugel im hellsten Teile ihrer Bahn rot.

Die Realität der oberen Wasserstoffzone hat auch eine große Dynamitexplosion bestätigt. Außer einem die Explosionsstelle unmittelbar umgebenden Gebiet normaler Hörweite, fand sich ein viel ausgedehnteres Gebiet abnormaler Hörweite, das von ersteren durch eine rund 100 km breite "Zone des Schweigens" getrennt war. v. dem Borne hat diese Erscheinung auf rechnerischem Wege durch Reflexion der Schallstrahlen an der oberen Wasserstoffsphäre erklärt. Ob die schichtenweise Zusammensetzung der Atmosphäre nicht auch die Verschiedenheiten der Schallphänome bei Meteoritenfällen veranlassen könnte? Ein solcher Versuch ist bisher noch nicht gemacht worden.

## Tektite (Glasmeteoriten).

Die Tektitte wurden als eine neue Klasse der Meteoriten von Franz E. Suess (22) aufgestellt. Im Wesentlichen knüpft das Studium der Tektite an die sog. Moldavite an, welche in der alten Literatur schon seit 1784 als Pseudochrysolite und Bouteillensteine bekannt und sich in den Mineralsammlungen befanden. Neuester Zeit wurden den Moldaviten ähnliche Gläser auf dem Sundaarchipel und dem südaustralischen Kontinent und Tasmanien aufgefunden. Die niederländischen und englischen Geologen, welche die Glasvorkommen untersuchten, fanden auf die weitesten Entfernungen keine vulkanischen Gebiete, aus denen diese den irdischen Obsidianen ähnlichen Glaskörper hätten abstammen können und man sah sie daher auf ihren diluvialen und tertiären Lagerstätten als Fremdlinge an. Aus den sich ergebenden negativen Gründen entstand die Vorstellung, daß diese Glaskörper vom Himmel gefallen seien. Franz E. Suess wurde nun von der Vorstellung, daß die Moldavite von Südböhmen und Mähren einem meteorischen Kettenfall angehören, lebhaft erfaßt und er machte in der oben zitierten Arbeit den Versuch, die Ansicht von der meteorischen Herkunft aller genannten Gläser durch eine wissenschaftliche Untersuchung zu begründen. Als wesentliche Eigenschaften der Moldavite werden angegeben: flaschengrüne Farbe, Kieselsäuregehalt von 70-88%, Tonerde von 9-12% und geringe Mengen von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Kali und Natron. Spez. Gew. 2,00 bis 2,50. Härte wenig unter Quarzhärte. Schmelzpunkt bei 1400° C. Fluidalstruktur häufig vorhanden. Von Einschlüssen nur Gasbläschen aufgefunden. Die aufgeführten Eigenschaften unterscheiden die Moldavite von allen Kunstgläsern, und den Meteoriten, welche ja basische Gemenge sind, während die Moldavite und Genossen den höchsten Säuregehalt irdischer Gesteine erreichen. Außer diesen Eigenschaften, mittels deren sich die tektitischen Gläser von irdischen Objekten unterscheiden, nahm Franz E. Suess die Oberflächen und Gestalten der Moldavite als Zeichen meteorischer Abkunft (siehe Bd. 1, S. 283). Die Stein von Billiton und Australien, die in der chemischen Zusammensetzung den Moldaviten nahestehen, unterscheiden sich nach Gestalt und Oberfläche von den Moldaviten (zerhackte Oberfläche) und wieder untereinander. Man muß diesen Unterschied in der Ausbildung der als Moldavite, Billitonite und Australite bezeichneten Gläser sehr beachten, da sie als Sprengstücke eines in der Atmosphäre zerbrochenen Glasblockes aufgefaßt werden. Der Berichterstatter (325) hat in einer Gegenüberstellung der echten meteorischen Gestalten und Oberflächen und jener der Tektite die Beweise für die zwischen den beiderlei Objekten angenommene Übereinstimmung als nicht gelungen angesehen. Er hält die Oberfläche der Moldavite für

Gebilde korrosiver Einflüsse. Neue Funde von Gläsern, aber wieder von anderen Formentypen sind gemacht worden, bei Kälna (269, 319) und Halle (95, 134). Halle wurde mittlerweile von MICHEL (481) als Pseudometeorit erkannt.

Eine sehr wichtige Verschiebung wurde von Weinschenk (287) in die Auffassung der Tektite hineingetragen durch die Aufstellung eines basischen Typus unter den Tektiten, zu dem er Glaskugeln mit

einer Zusammensetzung künstlichen Glases stellt.

Der Widerstreit der Meinungen hat allmählich eine reiche Literatur gezeitigt, die ich zur leichteren Benützung hier chronologisch aufführe: Bäker (2), Fr. E. Suess (22, 55, 315, 316), Abel (24), Richly (52), Brandes (95), Brezina (134), Johnsen (248), Eichstädt (269), Weinschenk (287, 320, 430), Hanuš (300), Rzehák (310, 434, 435), Wahl (319), Beck (322), Berwerth (325), Jezek u. Woldrich (332, 421), Jezek (432, 468), Schwantke (438), Merrill (450), Michel (481). In der Arbeit von Michel findet sich eine Inhaltsangabe (481) vorstehender Literatur, worauf ich hiermit hinweise.

Für die Lösung der Frage, ob die Tektite für Meteoriten gehalten werden dürfen, scheinen Jezek's Ätzversuche an Obsidianen und Moldaviten entscheidende Bedeutung zu haben, da die erhaltenen Korrosionsflächen jenen auf den Moldaviten täuschend ähnlich sehen.

Von den dem Berichterstatter vorliegenden Australiten (knopfund biskottenförmigen Stücken) kann man sagen, daß sie in höchst auffälliger Weise gepreßten Formen, also Gußformen mit Gußnähten gleichen und dann wahrscheinlich Kunstprodukte einer ungekannten Vorzeit wären.

Da nach den letzten Erörterungen von Wahl (339) die meteorischen Mineralbildungen bei großer Sauerstoffarmut stattfinden und auch Angaben gemacht werden, warum keine saueren Meteoritengesteine auf die Erde gelangen, so werden die auch sonst ausgesprochenen Zweifel an der meteorischen Abkunft der Tektite (die sogar den saueren Charakter der sauersten Granite übertreffen) auch von seiten des meteorischen Chemismus eine Verstärkung erfahren müssen. Vorläufig schiebt die einsetzende Kritik die endgültige Entscheidung der Zukunft zu.

### Verschiedenes.

Von Barringer (194, 321) und Merill (281) besitzen wir eingehende Mitteilungen und Untersuchungen über den sogenannten "Meteor-Krater" (Coon Butte), welcher sich auf einer sandigen Hochebene nahe Canon Diablo, Coconino Co. in Arizona befindet. Es ist jene Stelle, aus deren Umgebung die zahllosen Blöcke des Canon Diablo-Eisens in den Sammlungen herstammen. Barringer's Be-

schreibung (321) des Kraters ist mit vielen ausgezeichneten photographischen Ansichten ausgestattet und Merill's Abhandlung enthält die geologische Untersuchung des kraterähnlichen Steinwalles. In der Umgebung stehen carbonische Kalksteine an, überlagert von einer roten Sandsteindecke. Im Liegenden des Kalkes befinden sich carbonische kieselige Sandsteine. Der Kraterrand erhebt sich 37-49 m über die Ebene, sein Durchmesser beträgt 1114-1161 m, seine Tiefe 183 m. Die inneren Kraterwände fallen steil über und der Kraterboden ist eben. Der Kraterwall ist aus lockeren zertrümmerten und wirr durcheinander geworfenen Stücken und Blöcken der oben genannten Gesteine gebildet. Die Gesteine und die Bohrproben, die einem inmitten des Kraters angelegten Bohrloche bis zu 219 m Tiefe entnommen wurden, wurden petrographisch untersucht. In der angebohrten Tiefe des Kraters liegen die Schichten horizontal. Am Schlusse wird untersucht, ob der Krater durch Ausblasen oder durch Aufschlagen entstanden sein kann. Alle Umstände weisen darauf hin, daß eine große kompakte Meteormasse den Krater durch Aufschlagen erzeugt habe. Nach Tilgman ist eine Eisenmasse von 152 m Durchmesser und mit einer Geschwindigkeit von 5 Meilen in der Sekunde imstande, in Sandstein eine derartige Wirkung hervorzurufen.

Aus einem Aufsatze über die Temperatur der Meteoriten erfahren wir von Wimperis (189), daß die Zeitdauer des Fluges eines Meteoriten durch die Atmosphäre um so kleiner, je größer der Meteorit ist. Ein kleiner Eisenmeteorit soll in einer Höhe von 45 Meilen und ein gleichgroßer Stein bei 68 Meilen zu leuchten beginnen. Die größte Höhe der Sichtbarkeit kleiner Meteoriten steht bei ca. 170 Meilen. Ein Eisen von drei Zoll Durchmesser beginnt bei 9 Sekunden, bevor es die Erde erreicht, zu leuchten, nach 7 Sekunden erreicht es seine höchste Temperatur und nach weiteren 2 Sekunden fällt es mit 2/3 Meilen Geschwindigkeit auf die Erde. Wenn das Eisen 10-20 Pfund schwer war, so muß seine Temperatur im Innern niedriger als die der flüssigen Luft gewesen sein.

Meteoritenmünzen. Die Völker der alten Welt betrachteten die Sterne als Wohnstätten von höheren Wesen und erwiesen den Meteoriten (Bäthylien) als herabgefallenen Sternen eine göttliche Verehrung, von denen nach Überlieferung viele auch auf antiken Münzen abgebildet wurden. In Wien hatte Brezina eine kleine Sammlung solcher sogenannter "Meteoritenmünzen" zusammengebracht. Über Wunsch des Berichterstatters unterzog Kubitschek (279) die genannte Sammlung einer Prüfung. Nach dem erhaltenen Gutachten ist die Darstellung von Meteoriten auf Münzen nicht verbürgt. "Die Münztypen, die man zu den Meteoriten gezogen hat, lassen sich in zwei Kategorien teilen: in solche, in deren Prägestätten nachweislich ein heiliger Stein verehrt wurde, der angeblich vom Himmel gefallen

war, und solche, für die uns ein solches Zeugnis fehlt. Die zweite Kategorie ist numerisch weitaus größer. Aber auch innerhalb der ersten Kategorie muß gefragt werden, sowohl ob wirklich jener Stein dargestellt ist, an den sich die Überlieferung der himmlischen Abkunft knüpft, als auch ob diese himmlische Abkunft nicht schon von den Alten irrtümlich oder mißverständlich behauptet worden sei. Meteorcharakter wird beispielsweise auch den Schilden der Salier, dem als Dyonisos Kadmeios verehrten Holzstück und verschiedenen hölzernen Palladien zugeschrieben; schon deshalb bemerkt VLIESSEN ganz richtig "ist es gar nicht notwendig, jeden heiligen Stein, den die Überlieferung vom Himmel gefallen sein läßt, zu den Meteoriten zu rechnen". Diese angeblichen Meteoritenmünzen befinden sich in der Münzsammlung des kunsthistorischen Hofmuseums in Wien.

## Nachtrag zu "Neue Meteoriten".

(Siehe Bd. 2.)

Ahumada (Näheres bisher nicht bekannt). Pallasit. Aimi (Gokurakuji in Aimi-mura), siehe Kitano. Atobe (in Mugamura, 3 Steine), siehe Kitano.

Aube (472), Frankreich.

Aztec (469), gefallen 6<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> bis 6<sup>h</sup> 40<sup>m</sup> p. m. 19. Juli 1912 bei Aztec Postoffice (34° 57′ N, 110° 2¹ W), 4 Meilen von Holbrook, Navaja Co., Arizona, Ver. Staaten. Steinregen. Kügelchen-Chondrit.

Cullison, Pratt Co. Kansas, Ver. Staaten, Schwarzer Chondrit. Hachiman (in Mugamura), siehe Kitano.

Hedjaz, Arabien (462), (Streukegel 15 km lang, eine der Lokalitäten ist Et-Thlahi, 6 Stunden von Deba, Madian, Arabien). Chondrit, gefallen nachts im Frühling 1910.

Hermitage Plains, Cambelago County, New-South-Wales, Australien. Näheres nicht bekannt. Grauer Chondrit.

Hiromi (in Mugamura), siehe Kitano.

Holbrook, siehe Aztec.

Iwa (Mijanohora in Iwa in Yamagata-mura), siehe Kitano. Izumi (Fukutomi in Izi-mura, 3 Steine), siehe Kitano.

Kermichel (473), Gemeinde Limerzel, Canton de Rochefort-en-Terre, Morbihan, Frankreich.

Kilbourn, Wiskonsin, Ver. Staaten. Gefallen 16. Juni 1911. Grauer Chondrit.

Kitano (478) (liegt als reichster Fallort inmitten der übrigen), Yamagata-mura (village), Yamagata-gori (Subprovinz) Prov. Mino, Zentral-Japan. Gefallen 5<sup>h</sup> 44<sup>m</sup> a. m., 24. Juli 1909. Weißer Chondrit. Kroonstadt (446), Südafrika. Stein gefallen 11. Nov. 1877. Liegt im Museum zu Bloemfontein. Literatur nicht zugänglich.

Noon, Sonora, Mexiko. Gehört zu Arispe. Briefliche Mitteilung von Foote).

Oyada (Oyada-mura), siehe Kitano.

Paulding Co., Georgia, Ver. Staaten. Gefunden? Grober Oktaedrit. Publikation wird von Th. L. Watson im Am. Journ. of Science nächstens erscheinen.

Saint Germain-du-Puel (473), près Vitré, Ille-et-Villaine, Frankreich. Gefallen  $3^{1}/_{2}^{h}$  p. m. 4. Juli 1890. Kristallinischer Kügelchenchondrit.

Santiago de Chile. Bekannt 1905. Kristallinischer Kügelchenchondrit. Näheres nicht bekannt.

St. Michel (459), gefallen 7h 25m p. m. am 12. Juli 1910 beim Dorfe Pekkola, in der Nähe der Eisenbahnstation Hietanen, nicht weit von der Stadt St. Michel, im Kirchspiele St. Michel und Gouvernement desselben Namens in Finnland (61° 32′ N, 2° 5′ E von Helsingfors). Wird von Borgström zu den "Roditen" gestellt. (Mineralogische Zusammensetzung: 8,71 % Nickeleisen, 0,51 %, Schreibersit, 6—11 % Troitit, 0,82 % Chromit, 43,22 % Olivin, 26,25 % Broncit, 14,63 % Oligoklas.)

Takano (in Mugamura), siehe Kitano.

Taromaru (in Izumi-mura, 3 Steine), siehe Kitano.

Taromaru (Minowa in Taromaru in Izumi-mura, 3 Steine), siehe Kitano.

Umehara (Saruko in Umehara-mura), siehe Kitano.

Winburg (446), Südafrika. Eisen 1881. Literatur nicht zugänglich.

## Nachtrag zu "Chemische Analysen von Steinmeteoriten".

(Siehe Bd. 2.)

### Nakhlit.

1. El Nakhla El Baharia.

1 a. Analys. St. Meunier (424).

1 b. Analys. W. B. Pollard (455).

1 c. Analys. G. T. Prior (475). (Mineralogische Zusammensetzung siehe Mineralogische Beobachtungen). — Na.

#### Rodit.

2. St. Michel (459). Analys. L. H. Borgström. Mineralogischer Bestand: Nickeleisen  $8,71~^0/_0$ , Schreibersit  $0,51~^0/_0$ , Troilit  $6,11~^0/_0$ , Chromit  $0,82~^0/_0$ , Olivin  $43,22~^0/_0$ , Bronzit  $26,25~^0/_0$ , Oligoklas  $14,63~^0/_0$ . Körnchen eines Monticellit-ähnlichen Silikats. — Die Arbeit enthält

ferner die berechnete prozentische Zusammensetzung des Olivins, Broncits, Oligoklas, Nickeleisens. — R.

## Chondrite.

MgO

Na<sub>2</sub>O

- 3. Hedjaz (462). Analys. Pisani. Besteht aus 13 $^{\circ}/_{0}$  Feldspäten,  $70,77\,^{\circ}/_{0}$  Metasilikat und 15,60 $^{\circ}/_{0}$  Erze. C.
  - 4. Kitano (Hachiman) (478). Analys. Sugiura. Cw.
  - 5. Aztec (Holbrook) (469). Analys. J. E. WHITFIELD.
  - 5a. Silikatanteil des Steines.
  - 5b. Metallischer Anteil.
- 5 c. Sulphidanteil. Mineralogischer Bestand: Schreibersit 0,11 %, Troilit 7,56 %, Nickeleisen 4,85 %, Silikate 87,48 %. Cc.

, ,	97	, 10,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	1 a.	1 b.	1 c.	2.	3.	4.
D.	3,388	3,40	3,47	3,557	3,53	3,57
SiO <sub>2</sub>	47,40	49,98	48,96	39,52	37,30	41,012
$TiO_2$		20,00	0,38	0,02	0,05	0,416
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	1,65	1,74	3,31	3,78	
$Fe_2O_3$			1,29	-,	-7:	5,470
$Cr_2O_3$	_	0,23	0,33	0,56	0,08	
FeO	20,80	19,58	19,63	13,44	11,50	
MnO	0,85		0,09	0,41	Sp	-
MgO	14,61	12,20	12,01	24,60	27,50	24,707
CaO	15,20	15,12	15,17	1,64	2,95	2,768
Na <sub>2</sub> O	1		0,41	1,32	0,40	
$\mathbf{K_2O}$	0,05	<u> </u>	0.14	0,13	0,50	-
$H_2O$	´ —	0,35	0,24			0,334
$P_2O_5$		<del>-</del>			·	0,458
Fe	_	-		11,71	12,98	20,583
Ni	_			1,16	0,94	0,183
Mn	_	-			-,	0,910
Co	***************************************			0,13		
Cu	_		_	0,01	· <u></u>	
8	****	-	0,06	2,22	1,61	2,185
$SO_3$				<u> </u>	-	0,201
P		**************************************		0,08		
C	******	_		<del>_</del>		Sp
Sum	me: 99,60	99,11	100,45	100,26	99,59	99,227
		5 a.		5 b.	õc.	
	D.	- 3,48				
	SiO <sub>2</sub>	- 41,93	Ni	8,68	Fe 63,62	
	$Al_2O_3$	<b>41,30</b>	Co	0,64	S 36,50	
	FeO	- 21,85	Cu	0,29	TATE Y	
	MnO		Fe	90,50	$\begin{pmatrix} N_1 \\ C_0 \end{pmatrix} = 0,00$	
	NiO	- 0.25 - 0,08	16	20,00	Cu –	
	2410	0,00				

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß Farrington (447) eine Zusammenstellung von 125 Analysen von Steinen mit einem Nachtrag von Eisenanalysen (240) gegeben hat.

100,11

100,12

29,11

Sp 99,92

## 7. Numerische Angaben über physikalische und chemische Eigenschaften der Mineralien.

A. Die spezifische Wärme der Mineralien und der künstlich hergestellten Stoffe von entsprechender Zusammensetzung.

Von

Karl Schulz, Berlin - Lankwitz.

Fortsetzung aus Bd. 2, 1912.

73. W. GAEDE, Phys. Zeitschr., Bd. 4, S. 105, 1902—1903; Inaug.-Diss. Freiburg 1902.

Ermittelt werden spez. Wärmen. von Metallen. Diese dienen zugleich als Kalorimeter; ihnen wird elektrische Energie durch einen Kupferdraht zugeführt, der zugleich als Widerstandsthermometer dient. Zwischen diesem Kupferdraht und dem ausgebohrten Metall befindet sich Quecksilber als Wärmeleiter; gegen Amalgamation sind die Metalle geschützt. Die Differenzen der unter gleichen Bedingungen ermittelten Werte übersteigen nie 1 pro Mille. Die Methode wurde sorgfältig geprüft. Alle Metalle waren rein. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten spezifische Gewichte.

Stoff	γ be	i tº	Stoff	γ bei	t <sup>o</sup>	Stoff	γ bei	t°
Sb .(6,627)	0,050248 0,050558 0,050823 0,051028 0,051160 0,051321	17,1 33,0 47,2 62,4 77,3 92,5	Sn (7,284)	0,053978 0,054458 0,054856 0,055342 0,055801 0,056235	16,8 32,5 46,8 62,1 76,9 92,1	Pt <sup>1</sup> ) (21,407)	0,031279 0,031456 0,031675 0,031798 0,031927 0,032046	17,5 32,0 47,8 62,2 77,2 92,2

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

Stoff	γ bei	i t <sup>o</sup>	Stoff	γ be	i t <sup>o</sup>	Stoff	γ be	i t <sup>o</sup>
Pb (11,313)  Cu (8,835)	0,030543 0,030748 0,030911 0,031032 0,031116 0,031251 0,09108 0,09189	18,3 32,3 47,1 61,6 76,9 92,0 16,7 32,7	Cu Zn (7,130)	0,09244 0,09310 0,09346 0,09403 0,09222 0,09293 0,09360 0,09411	47,0 61,9 76,4 92,3 17,3 32,4 47,2 62,2	Zn Hg	0,09458 0,09492 0,033261 0,033115 0,033016 0,032925 0,032818 0,032732	77,3 92,7 17,1 31,8 47,2 61,9 77,0 92,6

<sup>1)</sup> Die Abweichung der von früheren Autoren für Pt ermittelten Werte wird dadurch erklärt, daß es nach einer brieflichen Mitteilung von W. C. Herabus an den Verf. bis 1893 nicht möglich war, reines Pt herzustellen.

74. H. BARNES U. H. COOKE [Phys. Review, Bd. 16, S. 65, 1903; Rep. Brit. Ass. Belfast 1902, S. 503, 1903], Ref. Beibl. z. d. Ann. d. Phys., Bd. 27, S. 817, 1903.

Strömungsmethode (The Electrician, Bd. 43, S. 775, 1899); ein konstanter Flüssigkeitsstrahl fließt durch eine feine Röhre und wird in ihr mit Hilfe eines Drahtes durch einen konstanten elektrischen Strom von gemessener Stärke und Spannung erwärmt; aus der gemessenen Temperatur der zufließenden und der abfließenden Flüssigkeit und der zugeführten elektrischen Energie wird die spez. Wärmeberechnet.

Die spez. Wärme des Quecksilbers zwischen 0 und 84° wird bei t° durch die Formel gegeben:

$$c_t = 0.033458 - 1.074 \cdot 10^{-5} t - 0.00385 \cdot 10^{-5} t^2$$

Wärmeeinheit ist die Kalorie bei 15,5°; den Temperaturmessungen ist die Stickstoffskala zugrunde gelegt.

## 75. E. BAUD, Journ. de physique [4], Bd. 2, S. 569, 1903.

Mischungsmethode. Kalorimeter und Korrektion nach Berthelot. Die gepulverten Substanzen sind bei dem Versuche in einem Glasgefäßenthalten. Die Zahlen der einzelnen Versuche sind nicht angegeben.

Stoff	С	zwischen
Kryolith (ohne Fundort)	0,253	+16 u. +55°
KAl[SO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	0,349	+15 u. +52

76. A. Bogojawslensky bei G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 57.

Alle Angaben über die Methode (nach dem Temperaturintervall zu schließen, die Mischungsmethode), die Fundorte der Minerale und die Herstellung der amorphen Phasen fehlen. Zu Mikroklin vgl. K. Schulz, 1911.

Stoff	c zwischen 2	c zwischen 20 und 100° für				
	die amorphe Phase	die kristallisierte Phase				
Eläolith Leucit Mikroklin	0,192 0,175 0,185	0,184 0,178 0,197				

77. E. Giebe, Inaug.-Dissert., Berlin 1903. Verh. d. deutschen Phys. Ges., 1903, S. 60.

Es wird nach der Methode von Behn (Nr. 67) c für Wismut bestimmt. Unter Zugrundelegung einer parabolischen Beziehung für die Abhängigkeit von c von der Temperatur wird aus dem vom Verfasser erhaltenen Werte (c = 0,0295 zwischen +18 und -186°), und denen von Kopp (Nr. 14) u. Schüz (Nr. 53) die wahre spez. Wärme  $\gamma$  bestimmt.

$$\label{eq:wismut.} \mbox{Wismut.} \\ \mbox{$\gamma$ bei $+18^\circ$: 0,0303$; bei $-79^\circ$: 0,0296$; bei $-186^\circ$: 0,0284$.}$$

78. H. Hecht, Inaug.-Dissert., Königsberg 1903; Ann. d. Phys., Bd. 14, S. 1008, 1904.

Zweck der Arbeit ist die Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten. Eiskalorimeter nach Bunsen. Die Substanzen werden, in Glas eingefüllt, im Neumann'schen Hahn erhitzt. Die Übereinstimmung entsprechender Werte beträgt im ungünstigsten Falle 3—4 %.

Stoff	Dichte	c zwischen 0 u. 100°
Steinkohle Schwefel Marmor I Marmor II Marmor III Gips Serpentin Serpentin mit Granaten I Serpentin mit Granaten II	1,26 2,03 2,71 2,72 2,70 2,13 2,45 2,59 2,58	0,312 0,187 0,202 0,206 0,208 0,275 0,251 0,255 0,257

79. W. JAEGER u. H. DIESSELHOBST, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt. Bd. 3, S. 269, 1900.

Es werden  $\gamma$  und c von Metallen ermittelt und zwar:  $\gamma$  im Zusammenhange mit Leitfähigkeitsbestimmungen für Wärme und Elektrizität nach zwei verschiedenen elektrischen Meßverfahren I und II bei 18 und 100°; c zwischen 18 und 100° mit dem Dampfkalorimeter nach Joly (Nr. 41).

		C			
Stoff	nac	h I	nach	ı II	zwischen
	bei 18°	bei 100°	bei 18°	bei 100°	18 u. 100º
Wismut, gegossen (nicht über			0,0292	0,0303	
0,03% [Pb+Fe]) Zinn, gegossen (nicht über	0,0524	0,0564			0,0544
0,03 Pb) Palladium (als "rein" von Heraeus	0,0585	0,0616			0,0584
geliefert) Eisen I (Schraubenstahl. 0,1 C. Metalle nicht best.)			0,1117	0,1159	
Stahl, gezogen (1,0 C. Metalle nicht best.)			0,1145	0,1238	
Eisen II (C 0,10; Si 0,18; Mn 0,11; P 0,008; S 0,025; Cu	0,1055	0,1187		•	
0,035; Σ 0,45) Nickel, gezogen (Co 1,36; Fe 0,44; Mn 1,04; Cu 0,15; Si 0,06; Sp.			0,1063	0,1159	
Zn u. C) Zink II, gegossen (Pb 0,01; Cd 0.01; Fe 0,001)	0,0921	0,0952			0,0940
Zink I, gegossen (Pb 1,1; Cd 0,03; Cu 0,25; Fe 0,03; Σ 1,41)			0,0930	0,0956	
Blei, gegossen (nicht über 0,05 Verunreinigungen. Sp. v. Cu, Bi, Fe, Ni)	0,0310	0,0316			0,0307

# 80. W. Kurbatoff, Z. f. phys. Chem., Bd. 43, S. 104, 1903. Mischungsmethode.

Stoff	c ·	zwischen 19 u.
Quecksilber	$0,0373 \left\{ \begin{array}{l} 0,03765 \\ 0,03720 \\ 0,08709 \end{array} \right.$	337° 333 334 } 335

## 81. G. LINDNER, Inaug.-Dissert., Erlangen 1903.

Eiskalorimeter nach Bunsen. In dieser Arbeit werden die von W. Bontschew (Inaug.-Dissert., Zürich 1900) gegen die Brauchbarkeit des Eiskalorimeters erhobenen Einwände experimentell zurückgewiesen. Temperaturmessungen im elektrischen Heizapparat durch Quecksilberthermometer. Angaben über Fundorte und Reinheitsgrad des Materials fehlen.

Eiskalorimeter geprüft durch Untersuchung von Kupfer in 2 Versuchsreihen; hierbei wurde der Eismantel im Kalorimeter auf verschiedene Weise erzeugt.

- c von Kupfer zwischen: 133 und 0°.
- 1. Versuchsreihe, 10 Versuche, Mittel 0,09449, größter Unterschied  $0.7^{\circ}/_{0}$ . Wahrsch. Fehler des Mittels  $+0.09^{\circ}/_{0}$ .
- 2. Versuchsreihe, 10 Versuche, Mittel 0,094328, größter Unterschied  $0.7^{\circ}/_{0}$ . Wahrsch. Fehler des Mittels  $+ 0.10^{\circ}/_{0}$ .

Temperatur-				c für				
0 bis	Zink- blende	Magnet- kies	Blei- glanz	Chlorblei	Kalk- spat c	Zunahme von c mit d. Temp.	Zink- spat	Ara- gonit
50° 100 150 200 250 300 350	0,1146 0,1153 0,1162 0,1167	0,1459 0,1558 0,1701 0,1831	0,04658 0,04720 0,04784 0,04811	0,06497 0,06647 0,06779 0,06877	0,1877 0,2005 0,2054 0,2093 0,2136 0,2204	6,3 % 2,4 1,8 2,0 3,0	0,1507 0,1608 0,1706 0,1740	0,2065 0,2121 0,2176 0,2246

Temperatur- bereich von	The second secon			c für			
0 bis	Cerussit 1)	Anhy- drit I <sup>2</sup> )	Anhy- drit II <sup>2</sup> )	Baryt 3)	Wol- framit	Topas	Adular
100° 200 300 350	0,08176 — 0,06392	0,1753 0,1841 0,1908 0,1958	0,1684 0,1731 0,1774 0,1812	0,1362 — 0,1273	0,09755 0,09840 0,09949 0,10015	0,2097 0,2159 0,2270 0,2295	0,1835 0,1864 0,1956 0,2018

Von den aus diesen Versuchsergebnissen berechneten Werten wird hier nur die Formel für die wahre spezifische Wärme von Kalkspat bei der Temp.  $t^0$   $\gamma=0.1802+0.0002015$  t-0.0000002320 t $^2$  gegeben, da die anderen Zahlen durch eine einfache Interpolation erhalten werden können.

¹) Die Abnahme der mittleren spez. Wärme mit der Temp., die hier 24,5 % beträgt, führt der Verfasser auf eine chemische Veränderung zurück. [Aus den Zahlen für die Dissoziationsdrucke des Systems PbCO<sub>3</sub> = PbO + CO<sub>2</sub> zwischen 184 und 280° extrapoliert Colson, Compt. rend., Bd. 140, S. 865 (1905), daß der Dissoziationsdruck des PbCO<sub>3</sub> den Atmosphärendruck bei 302° erreicht.]

2) Durch die Hinzufügung von I und II vom Ref. unterschieden, da der Ver-

fasser keine Angaben über den Unterschied beider Minerale macht.

3) Die Abnahme der mittleren spez. Wärme mit der Temperatur, die hier 6,7% beträgt, wird wieder auf eine chemische Veränderung beim Versuche zurückgeführt.

82. W. A. TILDEN, Proceed. Royal Soc. of London, Bd. 71, S. 220, 1903.

Methode nicht angegeben, wahrscheinlich (vgl. Nr. 71) zwischen 15 und 100° Dampfkalorimeter nach Joly, sonst die Mischungsmethode.

	c für					
zwischen	Platin	Nickel	Cobalt	Silber	NiS	Ag <sub>2</sub> S
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,0292 0,0315 — — — 0,0338	0,0838 0,0975 0,1084 0,1101 	0,0822 0,0939 0,1030 0,1047  0,1087  0,1147 0,1209 0,1234	0,0519 0,0550 0,0558 0,0561 	0,0972 0,1248 0,1333 	0,0568 0,0737 0,0903   

### 83. L. Kunz, Ann. d. Phys. [4], Bd. 14, S. 309, 1904.

Eiskalorimeter nach Bunsen, 15,44 mg Hg entsprechen einer mittleren Grammkalorie. Die Benetzungswärme für 1 g Kohle beträgt 4,06 Kal. (Weber, Nr. 23, fand 4,16 Kal.). Die Erhitzung erfolgt in einem elektrischen Heraeusofen; auf die Verluste durch Oxydation wird beim Kohlenstoff Rücksicht genommen.

Für pulverisierte Buchenholzkohle ist:

c	zwischen 0 u.	С	zwischen 0 u.	c	zwischen 0 u.
0,243 0,290 0,290 0,331 0,324	435° 558 564 716 739	0,357 0,359 0,359 0,358	920° 921 928 932	0,362 0,376 0,380 0,381	1059° 1192 1202 1297

Für Platin ist:

c ·	zwischen 0 u.	c	zwischen 0 u.
0,0359	930°	0,0377	960°
0,0377	946	0,0378	1018

Für Kohlenstoff ist für den Temperaturbereich (400 < t < 1300°) mit einem mittlereren Fehler von  $\pm 0{,}002\,^{\circ}/_{\!\!0}$ 

c (zwischen 0 u. tº) = 
$$-0.0498 + 0.9714 \cdot \frac{1}{10^3} \cdot t - 0.7823 \cdot \frac{1}{10^6} \cdot t^2 + 0.2236 \cdot \frac{1}{10^9} \cdot t^3$$
.

84. H. E. Schmitz, Proceed. Roy. Soc. London, Bd. 72, S. 177, 1904. Für die tiefen Temp. werden die Mischungsmethode und die "Eis-

methode" verwendet. Bei der Eismethode wird der unter 0° abgekühlte Körper in Wasser von 0° gebracht und die sich um ihn bildende Eismenge gewogen; die Schmelzwärme des Eises wird zu 80 cal, angenommen. Die spez. Wärme des Wassers bei 17,5° ist die Einheit. Die Körper werden ohne Umhüllung in die Kältebäder und sodann ins Kalorimeter getaucht; die anhaftenden Flüssigkeitsmengen sollen die Resultate nicht beeinflussen. Die tiefen Temp. werden durch ein Callendar-Platinthermometer gemessen. Zwischen 100 und 20° wird die Mischungsmethode angewendet.

I. Mischungsmethode zwischen Zimmertemperatur und der Siedetemperatur des Sauerstoffs.

Stoff	d	n	c 2)	c 1)
Zinn, "praktisch rein"	0,0003	3	0,0498	0,0497
Zinn, Handelsware	0,0000			
	0.0004	4	0,050?	0,050?
Eisen, gegossen	0,0004	2 3	0,0893	0,0890
Nickel, Ni + Co 98,5 (Co etwa 0,9%, Fe 0,6, Cu 0,7, Spur Si)	0,0005	3	0,0843	0,0840
Cobalt, Co + Ni 97,5 (Ni etwa 0,5 %, Fe 1,9, Spuren Cu, Pb, C, Zn)	0,0003	3	0,0843	0,0840
Zink, rein	0,0002	3	0.0839	0,0836
		2		
Zink, 99,7% Zn	0,0003	2	0,085	0,085
Zink, Handelsware 99,5% Zn, etwas Sn, Spuren As, Cu, Pb, Al	0,0000	2	0,0835	0,083
Blei, 99,9% Pb	0,0000	3	0.0294	0,0293
Blei, Handelsware, Pb 99,5%, Sn 0,13, Spuren Fe, Cu, Sb	0,00028	10 + 5	0,02935	0,0293
Kupfer, rein		14 + 14	0,0800	0,0798
Silbon OC OC 9/ Acr O 17 An	0,0002	3	0,0514	0,0512
Silber, 98,06% Ag, 0,17 Au	0,0002	9	0,0014	0,0512

1) Berechnet, indem den Temperaturmessungen die Wasserstoffskala zugrunde gelegt wird.

2) Berechnet, indem den Temperaturmessungen die Quecksilberskala zugrunde gelegt wird.

II. Eismethode (c zwischen der Siedetemperatur des Sauerstoffs und 0°).

Stoffe dieselben wie oben	Zinn, rein	Nickel	Cobalt	Zink, rein	Blei, rein	Kupfer	Silber
1. Versuch	0,0507	0,0826	0,0840	0,0849	0,0299	0,07945	0,0519
2. Versuch	0,0510	0,0820	0,0833	0,0850	0,0301	0,0792	0,0520

III. Mischungsmethode zwischen 20 und 100° der Wasserstoffskala.

Stoffe dieselben wie oben	e	đ	n
Zinn, rein Zinn, Handelsware Nickel Cobalt Eisen Zink, rein Zink, fast rein Zink, Handelsware Blei, rein Blei, Handelsware Kupfer, rein Silber	0,0522 0,0550 0,1094 0,10795 0,1189 0,0931 0,09425 0,0912 0,03046 0,0306 0,0936	0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0003 0,00045 0,0001 0,0002 0,0000 0,0005 0,0000	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 4 + 4

85. J. Dewar, Proceed. Roy. Soc. London [Serie A], Bd. 76, S. 325, 1905.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem Reagenzglase in einem Bade mit Wasser oder verflüssigten Gasen auf eine konst. Tempgebracht und dann in ein mit einem verflüssigten Gase gefülltes Kalorimeter übergeführt. Die Verdampfwärme des verflüssigten Gases ist bekannt. Die von dem Körper abgegebene Wärmemenge bringt eine bestimmte Flüssigkeitsmenge zur Verdampfung, die volumetrisch gemessen wird. Die verflüssigten Gase sieden beim Versuche; es ist die Siedetempfür  $SO_2:+10^\circ$ ;  $CO_2:-78,0^\circ$ ; Äthylen: $-103^\circ$ ; Sauerstoff: $-182,5^\circ$ ; Stickstoff: $-195,6^\circ$ ; Wasserstoff: $-252,5^\circ$ . Fehler von 2/3 0/0 sind möglich. Alle Versuche werden experimentell an einen Versuch mit reinem Blei angeschlossen.

G4 66	c					
Stoff	zwischen	zwischen	zwischen			
	—18 u. —78°	78 u 188°	—188 u. —252,5°			
Diamant	0,0794	0,0190	0,0043			
Graphit	0,1341	0,0599	0,0133			
Blei	0,0295	0,0290	0,0280			

Stoff	c	zwischen —188 u.
S	0,187	+ 18,2°
Se	0,068	+ 18,2
Te	0,047	+ 18,2
NaCl	0,187	+ 16
NaCl	0,164	- 78

Stoff	c	zwischen — 188 u.
NH <sub>4</sub> Cl	0,300	+16
NH <sub>4</sub> Cl	0,207	-78
AgCl	0,082	+16
AgBr	0,064	+16
AgJ	0,052	+16
KAl[SO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	0,256	+18,8
KAl[SO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	0,223	-76
"Ceylon thoria mineral"	0,044	+15

86. C. DIETERICI, Ann. d. Phys. [4], Bd. 16, S. 593, 1905.

Zweck der Arbeit ist die Bestimmung der Abhängigkeit der spez. Wärme von H<sub>2</sub>O von der Temp. Das Wasser wird hierbei in ein Quarzglasrohr eingeschlossen; deshalb mußte c für Quarzglas bestimmt werden. Einheit ist die Bunsen'sche Kalorie, deren Äquivalent 15,491 mg Quecksilber sind.

Quarzglas, Mittelzahlen aus je 2—4 Versuchen, beobachtet bei 10 versch. Temp. im Intervall der Erhitzungstemp. 18—303°. Für c und  $\gamma$  zwischen 0 und t° gilt:

$$\begin{array}{c} c = \frac{2,5977}{15,491} + \frac{0,002577}{15,491} \cdot t; \ (18^{\circ} < t < 100^{\circ}). \\ c = 0,16791 + 0,0001750 \ t - 0,0000001025 \ t^{2} \\ \gamma = 0,16791 + 0,000350 \ t - 0,0000003075 \ t^{2} \end{array} \right) \ (100^{\circ} < t < 300^{\circ}). \end{array}$$

87. N. STÜCKER, S.-B. d. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl., Bd. 114, Abt. IIa, S. 657, 1905.

Mischungsmethode. Die Substanzen sind eingeschlossen in zugeschraubten Eisenkapseln. Die Erhitzung erfolgt in einem Heraeusofen, dessen Temp, bis zu 500° mit einem Quecksilberthermometer, darüber mit einem Pt- und Pt-Rh.-Thermoelement gemessen wird. y wird berechnet unter der Voraussetzung, daß c zwischen t, und t<sub>2</sub>.

nur wenig verschieden ist von  $\gamma$  bei  $\frac{t_1 + t_2}{2}$ .

Formeln für y.

Wismut	gültig zwischen
$\begin{array}{c} 0,0338+0,000162\ (\mathbf{t-125})\\ 0,0338+0.000192\ (\mathbf{t-125})-0,0000006\ (\mathbf{t-125})^2\\ 0,0302+0,000054\ (\mathbf{t-60})\\ 0,0302+0,000101\ (\mathbf{t-60}) \end{array}$	125° und 175° 125 , 225 60 , 125 60 , 225
Eisen	gültig zwischen
$0,1207 + 0.000021 (t - 125) + 0.0000014 (t - 125)^2$	125° und 225°

Blei	gültig zwischen
$\begin{array}{c} 0.0317 + 0.000008 \ (t \125) + 0.0000002 \ (t \125)^2 \\ 0.0306 + 0.000019 \ (t \60) \\ 0.0306 + 0.000027 \ (t \60) \\ 0.0306 + 0.000025 \ (t \60) \end{array}$	125° und 225° 60

		γ			(	3	
bei	Wismut	Eisen	Blei	zwischen 20° u.	Wismut	Eisen	Blei
60° 125 175 225 275 325 375 425 475 525 575 625	0,03024 0,03375 0,04185 0,04695	0,11396 0,12066 0,12522 0,13680 0,13816 0,15100 0,16269 0,17036 0,18400 0,21580 0,24536 0,26783	0,03055 0,03166 0,03263 0,03472 0,03639 b.310°! 0,03674	100° 150 200 250 300 320 350 400 450 500 600 650	0,03024 0,03159 0,03444 0,03716	0,11396 0,11654 0,11895 0,12270 0,12546 0,12669 0,12933 0,13372 0,13798 0,14277 0,14966 0,15791 0,16665	0,03055 0,03094 0,03141 0,03213 0,03289 0,03314

88. C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. [4], Bd. 20, S. 423, 1906.

Die Methode Dewars (Nr. 85), nur wird die durch Verdampfung entbundene Gasmenge nicht volumetrisch, sondern durch Wägung bestimmt, und die spez. Wärme der Körper mit Hilfe der Verdampfungswärme der flüssigen Luft berechnet, die zu 50 g-cal. für 1 g angenommen wird. Die Temp. der flüssigen Luft wird mit einem Pentanthermometer gemessen.

Stoff	C.	đ	zwischen +14 und	n
S Sn Pb HgCl NaNO <sub>3</sub> -Kristalle K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Kupfersulfat, 1) "wasserhaltige Kristalle" Eisensulfat, 1) "wasserhaltige Kristalle"	0,135 0,0530 0,0305 0,041 0,184 0,143 0,201 0,239	0,003 0,0016 0,0017 0,002 0,003 0,003 0,005 0,005	192° 190 190 192 192 192 192 192	3 2 2 3 3 5 3

<sup>1)</sup> In der Arbeit ist der Kristallwassergehalt der benutzten Salze nicht angegeben!

89. J. Heinrichs, Inaug.-Dissert., Bonn 1906.

Eiskalorimeter nach Bunsen in der Form von Schuller und WARTHA. Eine mittlere Grammkalorie ist äquivalent 15,44 mg Quecksilber. Die Substanzen befinden sich beim Versuche in Röhrchen aus Quarzglas. Die Erhitzungsapparate sind Thermostaten mit Flüssigkeitsdämpfen.

Stoff	С	zwischen 0 und	n	d	Bemerkung
"Fester Schwefel", rein, "lagerte zwei Monate" vor dem Versuche; zuvor aus Schwefelkoh- lenstoff auskris- tallisiert	0,1644 0,1641 0,1614 0,1645 0,1664 0,1730 0,1772 0,1831 0,1809 0,1821 0,1859 0,1884 0,1905 0,18422	14,0° 17,0 19,8 21,5 31,5 43,2 52 54 74 75 76 90 92 99	1 1 1 1 1 1 1 2 1 1 1 1 1		Es ist für Temperaturen t ( $t \le 320$ ) c = 0,15702 $+0,0003436$ t; mittlerer Beobachtungsfehler $\pm 0,00322$ .
"Flüssiger Schwefel"	0,1992 0,1888 0,1971 0,2000 0,1996 0,2045 0,2054 0,2237 0,2260 0,2314 0,2320 0,2315 0,2313 1,2323	100 117,5 124 131 139 186 196 206 210,5 254 297 298 310	2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		Es ist für Temperaturen t (t<210,5°) c=0,1546 + 0,00037 t; mittlerer Beobachtungsfehler: ±0,00086. Schmelzwärme des Schwefels 9,855 cal. Die Polymorphie u. die Bildung von amorphem Schwefel ist nicht berücksichtigt! Schwanken der Werte für t>210,5°! Vgl. Nr. 48 u. Nr. 90.
Quarzglas, vom Verf. irrtümlich als Quarz bezeich- net und mit ihm verglichen	0,2341   0,1728   0,1772   0,1718   0,1741   0,1804   0,1854   0,1913   0,1936   0,1975   0,1988   0,1996   0,2012   0,2053   0,2063   0,2072   0,2132   0,2173	320 11,7—11,8 14,5 15,9—16,0 17,0—17,7 52 97—99 139 155 157 183 195—196 199 210,5 240 250 258 298 320	2 1 2 4 1 8 4 1 1 8 1 2 2 2 7	0,0000 0,0002 0,0011 0,0017 0,0012 0,0024  0,0011 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,00025	Es ist für Temperaturen t (t < 320°) c = 0,171466 + 0,0001416 t

90. ALBERT WIGAND, Ann. d. Phys. [4], Bd. 22, S. 64, 1907. [Inaug.-Dissert. und Preisschrift, Rotterdam 1906.]

Eiskalorimeter nach Bunsen in der von Schuller u. Wartha (Wied. Ann. d. Phys., Bd. 2, S. 359, 1877) angegebenen Form. Die Wärmeeinheit ist die "mittlere Kalorie" (co-100), die äquivalente Quecksilbermenge 0,015456 g. Die Substanzen sind in einem Platingefäß enthalten; bei einigen Versuchen auch in einem Glasgefäß. Erhitzung in Dampf-, Warmwasser- und elektrisch geheizten Thermostaten. Zur Probe der Versuchsanordnungen wurden bestimmt:

Silber (elektrolyt. Feinsilber), c zwischen 0 und 100° 0,0563 (n = 3) Platin, c zwischen 0 und 100° 0,0324 (n = 4)

Stoff	c	zwischen 0 u.	đ	n	einge- schlossen in
Arsen, grau, durch Sublimation im CO <sub>2</sub> -Strom gereinigt und vor jedem	0,0822	990	0,0032	5	Pt
Versuch in ihm erhitzt Arsen, schwarz, hergestellt, indem As- Dampf im CO <sub>2</sub> -Strom direkt in Al- kohol von 15° geleitet wird; bei 100° getrocknet und noch einmal auf 250° vor dem Versuche erhitzt	0,0861	100	0,0031	5	Pt
Schwefel, plastisch; reiner Schwefel (depurat. von Kahlbaum), wird eine Stunde lang im Sieden erhalten, und läuft dann in Alkohol von der Temp.  —15° langsam ein. Die erhaltenen Fäden wurden 20 Min. lang im Luftstrom bei 30° getrocknet und sofort verwandt. Die Beständigkeit des Schwefels bei der Versuchstemp, wurde genau geprüft. Er enthält	0,2196	45	0,0048	5	Pt
stets 49,4% unlösl. Schwefel Schwefel, amorph, unlöslich in CS <sub>2</sub> Schwefel, amorph löslich, c wurde nach der Mischungsregel aus den Angaben für plast. und amorph. unlöslichen Schwefel berechnet, unter der Annahme, daß der plast. Schwefel nur aus löslichem und unlöslichem Schwefel besteht.	0,1902 (0,2483)	53 (50)	0,0058	5	Pt _
Schwefel, monoklin, beim Schmelzen nie über 120° erhitzt, auch nach dem Versuch noch monoklin, frei von "unlöslichem" Schwefel	0,1774 0,1809	33 52	0,0019	1	} Pt u. Glas
Schwefel, rhombisch (rein von Kahlbaum)  Zinn, grau, I. vor dem Versuche mehrere Tage lang auf — 20° abgekühlt, ergab beim Versuche für c zwischen O und 41° (Umwandlungstemp. 20°) den Wert 0,0528	0,1719 0,1728 0,1751	32 54 95	=	1 1 1	} Pt

Stoff	c .	zwischen 0 u.	d	d	einge- schlossen in
Zinn, grau, II. vor dem Versuche nacheinander abgekühlt, mehrere Stunden auf —35°, mehrere Stunden auf —77°, 2 Stunden auf —188°, 8 Monate auf —6°, nie über die UmwTemp. erhitzt!	0,05895	180	0,00043	2	Glas u. Pt
Zinn, weiß Platin (von W. C. Heraeus)	0,05417 0,03145 0,03181 0,03204 0,03216 0,03223 (0,03230 extra- poliert)	21 32 54 97 133 162 199	0,00068 0,00025 0,00012 0,00003 0,00010	1 3 3 3 3	Glas u. Pt —

91. P. LASCHTSCHENKO, Compt. rend., Bd. 147, S. 58, 1908.

Mischungsmethode. Die Substanz wird in einem verschlossenen Tiegel so lange erhitzt, bis die durch ein Quecksilberthermometer gemessene Temp. 10 Min. lang konstant bleibt, dann wird der Tiegel über das Kalorimeter gebracht und umgestürzt; während dieses Vorganges ändert sich die Temp. des Versuchskörpers nicht. Ein Kalorimeter nach Berthelot wird angewendet. c ist angegeben zwischen der (nicht angeführten) Umgebungstemp, und to.

Stoff										
Geschmolz. Kalk 1)	$t = \begin{vmatrix} 190^{\circ} \\ c = 0,172 \end{vmatrix}$	225° 0,174	290° 0,179	375° 0,181	400° 0,181	415° 0,190	450° 0,191	500° 0,192	590° 0,193	680° 0,193
Witherit 2)	$t = 250^{\circ}$ $c = 0.116$		720° 0,130			850° 0,151				
Baryt	$t = 150^{\circ}$ $c = 0.114$		300° 0,125			1050° 0,129				

1) Im elektrischen Ofen geschmolzen.
Der geschmolzene Kalk ergibt bei Anwendung von Wasser als kalorimetrische
Flüssigkeit bei aufeinander folgenden Versuchen in demselben Temperaturintervall stark abweichende Werte für c. Für  $t=400^\circ$  ergaben sich nacheinander c=0,180; c=0,182; c=0,190; c=0,199, deshalb wird bei diesem Stoff Petroleum als kal.

Flüssigkeit verwendet. <sup>2</sup>) Für Witherit ergibt sich bei 810° eine Umwandlung (Umwandlungswärme 19 g-cal. pro g), bei geschmolzenem Kalk, wohl nicht ganz sicher bei 405° (Umwandlungswärme 5 g-cal. pro g).

92. W. Schlett, Inaug.-Dissert., Marburg 1907; Ann. d. Phys. [4], Bd. 26, S. 201, 1908.

Eiskalorimeter nach Bunsen. Die Einheit ist die mittl. Bunsen'sche

Kalorie, deren Quecksilberwert 0,015491 g ist. Es werden Mittel aus 3-4 Versuchen angegeben. Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes beträgt 0,25%.

Untersucht werden Platin (Handelsware von Heraeus) und Nickel; aus Barren der Metalle werden je 3 Bolzen (I, II, III) geschnitten, die sogleich (Resultate unter A) und dann nach verschiedener Bearbeitung (Resultate unter B) geprüft werden.

	4		F	,	
	A:				
Stoff	Dichte	c zwischen 50 u. 0°	Stoff	Dichte	c zwischen 50 u. 0°
Pt-Bolzen III Pt-Bolzen II Pt-Bolzen I Ni-Bolzen I Ni-Bolzen II Ni-Bolzen III	21,1296 21,3439 21,4802 8,8487 8,8468 8,8442	0,03168 0,03143 0,03118 0,1059 0,1058 0,1057	Pt III, gegossen gehämmert u. gewalzt kalt gezogen Pt II, gegossen 30 Min. lang weiß ge- glüht	21,1296 21,3429 21,3062 21,4802 21,3632	0,03168 0,03134 0,03150 0,03118 0,03145
			Nickel III, ausgeglüht gehämmert u. gewalzt kalt gezogen	8,8442 8,8404 8,8209	0,1057

	1	A		
Plat	tin II	Nickel I und II		
c	zwischen 0 u.	c	zwischen 0 u.	
c = 0.030595	8,37° 9,86 49,36 50,45 96 111 207 299 <100° gilt: + 0,0000141 t + 0,0000282 t		20,86° 21,25 50,41 52,31 52,49 101,37 110,50 200 200,6 308,75 309 <300° gilt: -0,00004704 t -0,0000941 t	

93. A. Eucken, Phys. Zeitschr., Bd. 10, S. 586, 1909.

Nernst's Kalorimeter "die Substanz selbst ist das Kalorimeter", vgl. Ann. d. Phys. [4], Bd. 36, S. 365, 1911. Es werden wahre spez. Wärmen bestimmt.

	Mol. Wärme	Mittlere Temp. t	n
AgCl	11,81 10,34	- 65,5° - 157	3 4
PbCl <sub>2</sub>	18,32 17,41 14,90	$+\   17,5 \\ -\   67,5 \\ -\   166,5$	3 5 5
HgCl	11,43 10,70 9,46	$+\   17,5 \\ -\   67,5 \\ -\   168,2$	5 2 3

H. Schimpff, Inaug.-Dissert, Göttingen 1909 (Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 71, S. 257, 1910).

Mischungsmethode. Maximale Fehlergrenze 1%. Die Werte von c sind Mittel aus 2-3 Versuchen.

e für												
Z	wischen	Antimon 1)	Wismut 1)	Zinn ¹)	Eisen *)	Nickel I 1) u. II 3)	Kobalt 4)	Zink 1)	Blei ¹)	Kupfer <sup>5</sup> )	Silber 1)	Gold 6)
1	7 u. 100°	0,0503	0,03031	0,0556	0,1908	0,1092 I 0.1084 I I	0,1030	0,0934	0,03100	0,0925	0,0560	0,03096
17	7 u. — 79					0,0975 I 0,0973 II		i i	0,02919			
	17 u. — 190	0,04502	0,02752	0,0488		0,0829 I 0,0830 II	0,0818	0,0819	0,02856	0,0786	0,0506	0,02826

1) rein. 2) 0,07 % C, 0,09 Si, 0,08 Mn, 0,01 P, 0,015 S, 0,023 Cu.
3) 97,9 % Ni, 1,5 Co, 0,6 Fe. 4) 98,04 % Co, 1,62 Ni, 0,17 Fe, 0,04 Rückstand.
5) 99,91 % Cu, 0,02 Fe. 6) Feingold, nahezu rein.

95. H. Schottky, Phys. Zeitschr., Bd. 10, S. 634, 1909.

Eine neue Versuchsanordnung; sie knüpft an an das Quecksilberkalorimeter von Favre u. Silbermann; das Kalorimeter ist jedoch statt mit Hg mit Pentan gefüllt. Die Substanzen sind bei den Versuchen in einen Zylinder aus Feinsilber eingepreßt.

Stoff	MolWärme	c	zwischen	n
PbCl <sub>2</sub> , frei von Feuchtig-	18,31	0,06595	34º u. ?	3
keit ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	88,3 100,1	0,03485	20 , 0 34 , 1	_

96. W. P. White, Americ. Journ. of Science, Bd. 28, S. 334, 1909.

Mischungsmethode mit sehr vollkommener Versuchsanordnung. Temperaturmessung durch Thermoelemente. Genauigkeit der mittleren spez. Wärme größer als  $0.5\,$ °/<sub>0</sub>. Mineralfundorte fehlen.

Die Temperatursteigerung im Kalorimeter wird möglichst groß gemacht (bis zu 23°). Die Substanzen befinden sich beim Versuche in einem Platinkörbehen.

zwischen 0 u.	Platin	Pseudo- Wolla- stonit	Wolla- stonit	Ortho- klas	Ortho- klas-Glas	Diopsid	Quarz
1000			0,1833 0,1833			0,1919 0,1905 0,1920	0,1840 0,1851
5000	0,03348 0,03355	0,2159 0,2169	0,2169 0,2168 0,2286	0,2248 0,2246	0,2291 0,2304	0,2310 0,2308	0,237 <b>2</b> 0,2368
700	0,0342 <b>3</b> 0,03428		0,2289			0,2420 0,2422	0,2559 <sup>2</sup> ) 0,2556 <sup>2</sup> )
-800				0,2401 0,2402	0,2465 0,2473		
900	0,03515 0,03514		0,2354 0,2355	*		0,2499 0,2488 0,2483	0,2597 <sup>2</sup> ) 0,2594 <sup>2</sup> )
1100	0,03573 0,03578	0,2380 0,2380 0,2375	0,2404 0,2404 0,2403	0,2505 0,2513	0,2588 0,2591	0,2562 0,2564	0,2643 0,2646
1300	0,03640 0,03647	0,2422 0,2416				0,2596 0,2601	
1500	0,03675 0,03682						
y¹) bei 500° 700 800 900 1100 1300 1500	0,0356 0,0368 0,380 0,390 0,400 0,407	0,250 0,259 0,257	0,251 0,263 0,262 0,261	0,257 0,272 0,279	0,264 0,282 0,297	0,262 0,272 0,281 0,286 0,278	Nicht be- stimmt, da wegen der Umwandlg. bei 576° die oben an- gegebenen Daten nicht genügten

Formeln für die mittlere spez. Wärme von

Platin:  $0.03198 + 3.4 \cdot 10^{-6} \cdot t$ 

 $CaMgSi_2O_6: 0,1779 + 1,516 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 1,047 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 + 2,81 \cdot 10^{-11} \cdot t^3$ 

Diese Formeln sollen nicht zur Extrapolation verwertet werden!

<sup>1)</sup> Aus den Werten von e graphisch hergeleitet, sind sie nicht so genau wie diese.
2) Umwandlung des Quarzes bei 5760!

97. P. LASCHTSCHENKO, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 42, S. 1604, 1910.

Mischungsmethode. Temperaturmessungen bis 300° mit Quecksilberthermometern, darüber mit einem "Pyrometer nach Le Chatelier". Ermittelt werden Werte für c zwischen Zimmertemperatur und to. n stets gleich 1.

Stoff		c	t	Stoff	f	c		t
Quarz 0,2250 200 0,2250 256 0,2255 300 0,2280 345 0,2349 455 0,2348 495 0,2350 550 0,2400 600 0,2480 650 0,2479 700 0,2480 755 0,2471 800 0,2476 892		Chalcedon		0,1930 0,1961 0,2039 0,2484 0,2485 0,2500 0,2520 0,2526 0,2530 0,2515 0,2510 0,2500 0,2500 0,2500 0,2500	2 2 2 2 2 3 3 4 4 5 5 6 7 8	39 03 24 30 39 47 00 35 05 42 00 80 15 00 115 50		
Stoff	c	t	Stoff	c	t	Stoff	c	t
BaCO <sub>8</sub>	0,1158 0,1235 0,1270 0,1295 0,1299 0,1300 0,1299 0,1429 0,1509 0,1577 0,1593 0,1610 0,1613 0,1620 0,1500	250 400 520 615 720 745 800 810 905 910 975 1000 1030	Geschmolzener Kalk			BaSO <sub>4</sub>	0,1137 0,1152 0,1154 0,1243 0,1244 0,1250 0,1290 0,1300 0,1320 0,1458 0,1486	150 155 170 235 250 300 500 590 890 1050

Stoff	Umwandlungs- temperatur	Umwandlungswärme in cal. pro Mol.
Quarz	580—600°	181
Chalcedon	225—230	523
geschm. Kalk.	400—415	230
Witherit	800—810	1750

Fortschritte der Mineralogie. Band 3.

## 98. A. MAGNUS, Ann. d. Phys. [4], Bd. 31, S. 597, 1910.

Abgeänderte Mischungsmethode, bei der zwei gleiche, mit gleichen Wassermengen gefüllte Kalorimeter vorhanden sind. Ermittelt wird die Differenz der Temperaturen beider Gefäße unter Berücksichtigung des "Ganges", die durch das Einwerfen der erhitzten Substanz in eins der Kalorimeter entsteht.

Stoff	c (vom Ref. berechnet)	zwischen	n
Pb chemisch rein	0.03095	18 u. 100°	2
10 cuemisch 1cm	0,03188	16 , 256	2 4 1 1
Cu "mit den üblichen	0,09510	15 , 238	ī
kleinen Verunreini- gungen"	0,09575	15 ", 338	1
Ag chemisch rein	0,05985	17 , 507	2
TIS CHOMISON TON	0,06154	16 , 614	2
AgCl	0.09070	15 , 100	2 8 2 3 2
	0.09482	16 ", 250	2
	0,09570	16 ", 300	3
AgJ	0.05886	19 , 100	2
HgCl	0,0530	15 " 100	4
PbCl <sub>2</sub>	0,06662	15 ", 100	9
-	0,06828	15 ", 250	4 2
	0,06929	16 ", 300	2
	0,07048	16 ", 350	3

99. Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 70, S. 414, 1910.

Mischungsmethode. Die Substanz wird mit "verflüssigten Gasen" abgekühlt, ihre Temperatur mit einem Pentanthermometer bestimmt, das bei Zimmertemperatur durch Vergleich mit einem Normalthermometer, für die tiefen Temp. durch Bestimmung der Siedetemperatur von verfl. Sauerstoff geeicht ist. Als kalorimetrische Flüssigkeit dient  $\rm H_2O$ . Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die internationale Wasserstoffskala. Studiert wird besonders der Einfluß der Dauer der Abkühlung der Substanz und die Erwärmung des abgekühlten Körpers beim Transport in das Kalorimeter auf die Resultate, beides in quantitativer Beziehung. Wasserwert rund 1000 g. 2 verschiedene Kalorimeterformen mit verschiedenem Wärmeaustausch für langsam und für schnell verlaufende Prozesse werden verwandt. Die Genauigkeit ist kaum größer als  $0.5\,^{\circ}/_{o}$ .

Stoff	c *)	zwischen **)	Zahl der Versuche ***)
C 1)	0,0959	20,6 u. —188,8	4 4 3
S 2)	0,131	19,9 " —186,0	
As 3)	0,0705	19,4 " —185,9	

Stoff	c *)	zwischen**)	Zahl der Versuche***)
Sb 10) Bi 4) Sn 4) Pt 5) Pd 10) Fe 6) Co 7) Ni 8) Zn 9) Pb 10) Cu II 10) Cu II 10) Ag 4) Au 11)	0,0469 0,0284 0,0502 0,0279 0,0517 0,0859 0,0828 0,0869 0,0846 0,0300 0,0789 0,0789 0,0511 0,0297	20,6 " — 186,3 18,7 " — 188,5 19,7 " — 186,7 20,5 " — 190,2 21,4 " — 184,5 17,3 " — 185,5 19,6 " — 185,9 19,6 " — 185,9 19,4 " — 186,1 21 " — 188,3 19,9 " — 188,6 18,6 " — 186,7 21,4 " — 187,1	5 4 6 4 2 3 4 4 4 5 5 6 6 4

C, S, As, Sb, Pd, Co, Ni wurde, mit einer Cu-Hülle umgeben, ins Kalorimeter

\*) Einheit die 20°-Kalorie. \*\*) Aus den Daten der Einzelversuche vom Ref.

\*\*\*) Aus den Daten der Einzelversuche vom Ref. berechnet. \*\*\*\*) Bei den einzelnen Versuchen wird namentlich die Dauer der Ab-kühlung von 30—60 Min. variiert.

1) Sehr reiner Acheson-Graphit. 2) Rein; rhombische Kristalle. 3) Sublimiert.

4) Sehr rein. 5) Enthielt wahrscheinlich etwas Ir. 6) 2 Proben, die eine "elektrolytisch", die andere von "höchster Handelsreinheit". 7) 2 Proben, eine rein, die andere "von zweifelhafter Reinheit", verunreinigt durch Nickel. 5) Wohl mit etwas Co.

9) Reinstes Handelsstangenzink. 10) "In den meisten Fällen wurden handelsreine Substangen verwendet" 11) Sehr rein 11) Sehr rein. Substanzen verwendet".

100. W. Nernst, F. Koref und F. A. Lindemann, Berl. Sitzungsber., 1910, S. 247.

Kupferkalorimeter nach Nernst u. Lindemann (beschrieben unter Nr. 102 in seiner "endgültigen Form"). Genauigkeit 0,5 %

Messungen ausgeführt durch F. Koref.

Stoff	С	zwischen	n
S rhombisch 1)	0,1705 0,1537 0.1131	+46,5 u. + 1,7° 0 , -76,9 -189,5 , -80,7	2 3
S monoklin 2)	0,1131 0,1794 0,1612 0.1187	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2 3 2 2 2 2 2 3
Zink 3) Blei 4)	0,0906 0,3003	$\begin{bmatrix} -76,3 & " - 2,0 \\ -76,8 & " - 3,0 \end{bmatrix}$	3

<sup>1)</sup> Rein v. KAHLBAUM. 2) Rhombischer Schwefel wird geschmolzen, längere Zeit auf 1200 gehalten und dann in einem Bade von siedendem Wasser zur Kristallisation gebracht, wobei monokliner Schwefel entsteht, der in einem Gemisch von Äther und fester CO<sub>2</sub> abgeschreckt und aufbewahrt wird. Bei dieser Temp. "bleibt er tagelang monoklin".

3) und 4) Rein v. KAHLBAUM.

Messungen von F. A. Lindemann (auch angeführt in F. A. Lindemann, Inaug.-Dissert., Berlin 1911).

Stoff	c	zwischen	n
S rhombisch <sup>1</sup> ) Zn <sup>2</sup> ) Cu <sup>3</sup> ) CaCO <sub>3</sub> <sup>4</sup> )	0,1708	+30,6 u. +1,0°	3
	0,0949	+20,2 " +1,74	4
	0,09155	+21,6 " +2,4	8
	0,2027	+48,0 " +2,1	5

<sup>1)</sup> Rein; aus CS<sub>2</sub> auskrist. (Kahlbaum). 2) Rein v. Kahlbaum, geschmolzen und abgedreht. 3) Abgedrehter käuflicher Kupferstab. 4) Rein v. Kahlbaum.

# 101. H. Barschall, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 17, S. 341, 1911. Methode von Dewar vgl. Nr. 85 die Temperaturmessung erfolgt durch ein Eisen-Konstantan-Thermo-Element.

Stoff	c 1)	zwischen	n
Schwefel <sup>2</sup> ) Blei <sup>3</sup> ) Silber <sup>4</sup> ) Quecksilber <sup>5</sup> )	0,1188 0,0294 0,0492 0,0316	-73,51) u183,30 -73,9	4 1 4 5

1) Nach den Angaben des Verfassers vom Referenten berechnet.

### 102. F. Koref, Ann. d. Phys., Bd. 36, S. 49, 1911.

Kupferkalorimeter nach Nernst-Lindemann. Prinzip: Mischungsmethode. Statt der Menge-Flüssigkeit wird ein gut leitender 400 g schwerer Kupferblock benutzt, der sich in einem versilberten Vakuumgefäß befindet. Die Temperaturmessung erfolgt durch zwei Thermoketten. Der gesamte Apparat, der mit einem wasserdichten Cu-Blechmantel versehen ist, steht in einem konstanten Bade (Eis, flüssige Kohlensäure). Die Substanzen sind eingeschlossen in einige Gramm schwere Silbergefäße. Der Apparat wird geeicht für hohe

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Käuflicher Schwefel wird aus CS<sub>2</sub> umkristallisiert, geschmolzen, in Stangen gegossen und vor dem Sprödewerden (durch Umwandlung) in kleine Zylinder geformt. (Ob auch bei der Untersuchung unterkühlter monokliner Schwefel benutzt wurde, oder ob der weiche Schwefel nur zur bequemen Herstellung der Zylinder diente, geht aus den Angaben des Verfassers nicht mit Sicherheit hervor.)
<sup>2</sup>) Chemisch rein von Kahlbaum.
<sup>4</sup>) Von W. C. Heraeus bezogen.
<sup>5</sup>) Käufliches Quecksilber, gereinigt durch Ausschütteln mit HgNO<sub>3</sub> und Filtration, in Glaskügelchen, eingefüllt. Die Werte für Glas sind der Arbeit von W. Nernst, Berl. Akad. d. Wiss., 1900, (1), S. 262, 1910 entnommen.

Temperaturen mit  $H_2O$ , für tiefe mit Blei. Die Genauigkeit ist größer als  $1^{0}/_{0}$ , sie ist noch steigerungsfähig.

Stoff	c	zwischen	n
Diamant 1) Acheson-Graphit  Zink 2)  Kupfer 3)  Festes Quecksilber Flüssiges Quecksilber SiO <sub>2</sub> , amorph 4)  Quarz (Bergkristall)  KCl  NaCl  Flußspat 5)  AgJ  CaCO <sub>3</sub>	0,0720 0,0573 0,1255 0,1238 0,0792 0,0906 0,0720 0,0878 0,0329 0,0334 0,0882 0,1471 0,0879 0,1461 0,1410 0,1581 0,1664 0,1971 0,1909 0,0486 0,0653 0,0653 0,1204 0,1722	- 79,3 u 3,10 - 191,5	2 2 3 2 1 1 2 2 3 Schmelzwärme pro Gramm 2 bei —38,7°. 2,855 cal. 4 3 4 3 2 2 2 2 2 2 3 3 3

<sup>1) &</sup>quot;Schöne, klare Steine". 2) Chemisch rein, Kahlbaum. 3) Abgedrehter, käuflicher Cu-Stab. 4) "Quarzglas". 5) Fein zerrieben.

103. W. Nernst, Sitzungsber. Berlin. Akad., 1910, S. 262 und Ann. d. Phys., [4], Bd. 36, S. 395, 1911.

Die zu untersuchende Substanz dient selbst als Kalorimeter; ihr wird durch einen Platindraht eine gemessene Menge elektrischer Energie zugeführt, die ihre Temperatur höchstens um einige Grade erhöht. Diese Erwärmung wird durch denselben Pt-Draht bestimmt, der als Widerstandsthermometer dient. Zur Aufnahme der Substanzen dienen Kalorimetergefäße aus Glas bzw. Silber von 3 verschiedenen Formen, je nachdem ein gut oder schlecht leitender Körper, bis zur Temperatur der flüssigen Luft oder bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs herab untersucht werden soll. Genauigkeit  $1^{\circ}/_{\circ}-2^{\circ}/_{\circ}$ .

Es werden wahre spezifische Wärmen ermittelt; in der Tabelle bedeutet:

t die gewöhnliche und T die absolute Mitteltemperatur während des Versuches; M.-W. die Molekularwärme bei Verbindungen; A.-W. die Atomwärme bei Elementen.

Stoff	T	t	MW.	AW.	Y .
Diamant  Acheson-Graphit	29,3—40,4 38,95—46,2 86,5 92 205 209 220 28,7 38,1 44,1 58,8 82,5			0,00 0,00 0,03 0,62 0,66 0,72 0,06 0,07 0,10 0,14 0,29	
Schwefel, rhombisch 1)	22,6 25,9 27,5 28,3 29,9 57,0	- 180 - 185 - 189 - 71 - 75 - 76 - 186 - 190		0,32 2,92 2,82 2,84 4,88 4,68 4,68 2,68 0,96 0,99 1,04 1,14 2,06	0,0911 0,0880 0,0886 0,1520 0,1459 0,1459 0,0874 0,0835 0,0300 0,0309 0,0324 0,0337 0,0356 0,0643
Schwefel, monoklin	69,0 84,8	171 176 186 72 73 79 182 184 186 190		2,29 2,84 3,15 2,97 2,97 2,90 4,81 5,00 4,92 2,95 2,95 2,95	0,0714 0,0886 0,0983 0,0935 0,0904 0,1498 0,1558 0,1532 0,0920 0,0905 0,0801
Zink <sup>2</sup> ) Blei <sup>3</sup> )	33,1 34,3 36,3 41,0 43,7 61,8 64 89,3 274	0		2,75 1,25 1,32 1,71 1,60 2,17 3,25 3,51 4,32 5,90 6,31	0,0826
		-10 -20 -30 -40 -50 -60 -70 -80 -90		6,29 6,27 6,25 6,22 6,20 6,17 6,14 6,11 6,09	

Stoff	T	t	MW.	AW.	γ
Blei <sup>3</sup> )  Kupfer <sup>4</sup> )	88 87	100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 ( 260)		6,05 6,02 5,99 5,96 5,92 5,89 5,85 5,74 5,64 5,53 5,37 5,12 4,73 4,08 2,96 (1,19) 3,38 3,36	
Silber <sup>5</sup> )	87 38,4 27,7 23,5	0 10 20 30 40 50 60 70 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250		5,50 0,538 0,538 0,524 0,223 6,00 5,98 5,95 5,89 5,89 5,89 5,79 5,75 5,65 5,50 5,43 5,17 5,65 5,43 5,17 5,01 4,83 4,60 4,81 3,52 2,92 2,24 1,48 0,60	0,0556 0,0554 0,0551 0,0549 0,0546 0,0543 0,0528 0,0528 0,0524 0,0518 0,0510 0,0502 0,0479 0,0464 0,0448 0,0427 0,0400 0,0348 0,0326 0,0271 0,0208 0,0133 0,0056
Eis <sup>6</sup> )		- 250 - 260 0 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 - 70	9,60 8,62 8,11 7,72 7,37 7,06 6,74	(0,04)	(0,0004)

Stoff	r	t	MW.	AW.	γ
Eis <sup>6</sup> )  Quarzglas  Sylvin	25,8 28,75 31,2 36,1 84,3 89,0 92,6 26,25 29,4 35,2 42,6 84,0 290,0 86,0	- 80 - 90 - 100 - 110 - 120 - 130 - 140 - 150 - 160 - 170 - 180 - 200 - 210 - 220 - 230 - 240 - 250 - 260	6,44 6,14 5,85 5,56 5,28 4,99 4,71 4,42 4,14 3,86 3,58 3,30 2,95 2,60 2,19 1,86 1,22 0,68 (0,13) 0,416 0,520 0,527 0,794 3,03 3,25 3,39 0,637 0,644 0,844 1,33 3,14	6,02 <sup>7</sup> ) 4,36	
Chlornatrium Chlorsilber	76,6 70,0 63,2 57,6 52,8 48,3 33,7 30,1 26,9 22,8 25,0 67,5 69,0 81,0 83,3 83,8 23,5 26,4 32,8 45,6 85,3 88,7		2,98 3,44 4,79 7,25 9,79 9,69	4,11 3,79 3,36 3,06 2,85 1,25 0,98 0,76 0,58 0,29 0,31 0,40 3,06 3,13 3,54 3,73 3,82	

Stoff	T	t,	MW.	AW.	γ
Jodsilber	29,0 30,0 30,6 75,5		5,51 6,08 5,95 9,70		
PbCl <sub>2</sub>	29,0 30,0 30,6 75,5 79,8 15,6 19,8 24,0 27,0 54,9 59,9 63,1 84,4 87,7		5,51 6,08 5,95 9,70 10,17 2,16 3,08 3,50 4,88 10,46 11,75 11,71 13,37 13,55		
	59,9 63,1 84,4 87,7		11,75 11,71 13,37 13,55		

Umwandlung des Schwefels. (Nur angef. im Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1910, S. 280.)  $\frac{\mathrm{d}\,U}{\mathrm{d}\,T} = \gamma \,\, (\mathrm{f\"{u}r} \,\, \mathrm{monoklinen} \,\, \mathrm{Schwefel}) \,-\, \gamma \,\, (\mathrm{f\"{u}r} \,\, \mathrm{rhombischen} \,\, \mathrm{Schwefel}).$ 

FTS	γ	d U	
T	monoklinen Schwefel	rhombischen Schwefel	dT
83 93 138 198 236 290 293 299 329	0,0854 0,0925 0,1185 0,1529 0,1512 0,1774 0,1794 0,1809 0,1844	0,0843 0,0915 0,1131 0,1473 0,1537 0,1720 0,1705 0,1727 0,1764	0,0011 0,0010 0,0054 0,0056 0,0075 °) 0,0084 °) 0,0089 °) 0,0082 °) 0,0080 ¹°)

¹) Zuerst wird monokliner Schwefel hergestellt (Nr. 102, Anm. 2), rasch abgekühlt und gemessen. Dann wird dieser monokline Schwefel 24 Stunden lang auf +200 gehalten, wodurch er sich in die rhombische Modifikation umwandelt. Kriterium: "Monokliner Schwefel kann mit einem scharfen Messer leicht, "wie Paraffin" geschnitten werden, rhombischer Schwefel läßt sich schwierig, "wie Zucker" schneiden". 2') Chem. rein von Kahlbaum. 3') Rein von Kahlbaum; interpolierte Werte; die in den Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1910, S. 269 vom Verf. angegebenen, hier nicht angeführten Werte für Blei und Silber sind zu klein. 4') Sog. Elektrolytkupfer. 5') Als rein von der Frankfurter Scheideanstalt bezogen, interpolierte Werte. 6') Interpolierte Werte. 7') Atomwärme von KCl u. NaCl = halber Molekularwärme (Sitzungsber. Berlin. Akad., 1911, S. 494). "KCl verhält sich bezüglich des Verlaufs seiner Atomwärme wie ein Element, dessen Atome gleichartig gebunden sind" (Sitzungsber. Berlin. Akad., 1911, S. 306). 8') Angegeben nach den Beobachtungen von Koref. 9') Angegeben nach Wigand. 10') Nach Regnault.

104. F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 17, S. 5, 1911. Methode nach Nernst vgl. Nr. 103. Ermittelt werden wahre spez. Wärmen. Genauigkeit nicht größer als  $1\,^0/_0$ .

Stoff	t in Celsiusgrad	Molekular- bzw. Atom- wärme C	Stoff	t in Celsiusgrad	Molekular- bzw. Atom- wärme C
Zn ¹)  Hg (fest)	206 204 198 193 188 184 179 69 66 63 211,5	3,48 3,71 3,945 4,145 4,19 4,245 4,39 4,55 5,75 5,84 5,89 5,34	Hg (fest)  Hg (flüssig)  HgCl I <sup>2</sup> )	- 45 - 43 - 40 - 40 - 37 - 35 - 35 - 30 - 190 - 187 - 186,5 - 184	6,62 6,61 6,95 6,70 6,98 7,09 7,18 7,09 8,79 8,89 8,93 9,03
ang (1000)		5,38 5,37 5,375 5,43 5,54 5,66 5,66 5,75 6,42 6,48 6,52 6,58	HgCl II <sup>3</sup> ) ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O <sup>4</sup> )	- 199,5 - 197 - 76 - 74 - 74 - 191 - 190 - 187 - 185 - 72 - 69 - 65	8,44 8,35 11,29 11,38 11,51 30,34 31,65 31,76 31,26 67,0 66,9 67,9

¹) Magnus erhielt für 395° abs. Temp. C = 6,281. ²) Pulverförmiges, ²) Kristallinisches HgCl; "wegen der geringen Wärmekapazität pro Volumeneinheit des pulverförmigen HgCl ist die Genauigkeit bei ²) geringer". ⁴) Wassergehalt der untersuchten Präparate 6,64; obige Zahlen sind mit einem angenäherten Wert für die spez. Wärme des Kristallwassers auf die theoretische Zusammensetzung umgerechnet; die Korrektion beträgt  $1\,^0$ /₀.

105. K. Schulz, Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal., 1911, S. 632.

Mischungsmethode. Erhitzung im Neumann'schen Hahn. n gleich 2.
d ist nicht größer als 0,005.

	c zwischen 20 und 100°		
	amorph	kristallisiert	
Adular, St. Gotthard 1) Mikroklin, Arendal 1) Mikroklin, Miask 1) Mikroklin, " Mikroklin, Saetersdalen Spodumen, 1) von Fairfield Co. Brancheville, Connecticut	0,1895 0,1919 0,1884 0,1881 0,1909 0,2176	0,1855 0,1865 0,1845 0,1878 0,2161	

<sup>1)</sup> Amorphes und kristallisiertes Material stammen von demselben Kristall.

106. A. S. RUSSEL, Phys. Zeitschr., Bd. 13, S. 59, 1912.

Kupferkalorimeter nach Nernst-Lindemann, vgl. Nr. 102. n meist gleich 2. Genauigkeit der Werte größer als  $0.5^{\circ}/_{0}$ .

Stoff	c	zwischen 14)
Hg (flüssig)	0,0335	- 37,5 u 3,8°
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 1)	0,0627	100'4 09'0
5~2~3 ,	0,0800	0 799
	0,0850	1 457 " 1 40
CdS <sup>2</sup> )	0,0600	-188,7 ", -80,5
,	0.0840	0' " -77.1
	0,0908	1 40 4 " 1 9 4
HgS 3)	0.0391	100 9 70 5
-8- /	0,0487	0, $-74.0$
*	0,0515	1 40 2 " 1 9 9
CuS 4)	0,0853	-189,3 , $-81,3$
,	0.1109	0', $-77,3$
	0,1243	+46,0" + 3,2
WO <sub>3</sub> <sup>5</sup> )	0.0442	<b>—</b> 189,4 ", — 80,9
	0,0678	0'  " - 75,9
	0,0783	+ 46,6 ", + 2,3
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 6)	0,0643	<u> </u>
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3 Versuche)	0,1008	0 , -75,7
- 0 (	0,1204	+41.4 + 2.7
MgO ?)	0,1006	<u> </u>
	0,1933	0 - 79
	0,2385	+ 48,6 ", + 1,4
MnO <sub>2</sub> <sup>8</sup> )	0,0978	-188,0 ", $-78,1$
	0,1407	0 " — 72,2
	0,1642	+48,3 + 2,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 9)	0,0789	-189,5 , $-81,5$
	0,1560	0 , -77,3
	0,2003	+ 48,6 ", + 1,4
$Fe_2O_3^{-10}$	0,0726	-191,9 , $-81,0$
	0,1318	0, -73,7
G 0.00	0,1600	+44,1,+3,6
CuO 9)	0,0703	-190.8 " $-80.3$
0 0 /0 TT 1 )	0,1152	0, -76,2
CuO (3 Versuche)	0,1306	$\begin{array}{c} +41.6 & +2.1 \\ -191.1 & -80.3 \end{array}$
PbO 11)	0,0348	-191,1 , $-80,3$ 0 . $-74,2$
	0,0460	1 49 4 " 1 1 0
DLO 18	0,0519 0.0398	100'0 " ' 00'0
PbO <sub>2</sub> 18)	0,0570	0 751
DhO (9 Vormeha)	0,0570	1 464 " 1 91
PbO <sub>2</sub> (3 Versuche)	0,0648	43,9 " + 2,2
KCl 13)	0,1001	10,0 ,, 2,2
NaCl 13) (3 Versuche)	0,2078	+44,3 + 3,1

<sup>1) &</sup>quot;Kahlbaum" geschmolzen.
3) Rein, von Kahlbaum, bei 140° getrocknet.
3) Zinnober, rein von Kahlbaum, bei 110° im Luftbad getrocknet.
4) Aus Schwefel und Kupfer hergestellt.
5) Rein, geglüht.
6) Rein, von Kahlbaum, "zur Analyse", gepulvert.
7) Magnesia usta, bis zur Gewichtskonstanz vor dem Gebläse geglüht.
8) Rein von Kahlbaum, alkalifrei, gefällt, im Luftbad bei 300° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.
9) Rein, von Kahlbaum, geglüht.
10) Rein, von Kahlbaum, wasserfrei.
11) Kahlbaum "zur Analyse mit Garantieschein", wasserfrei.
12) Kahlbaum I, im Luftbad bei 160° getrocknet.
13) Rein und wasserfrei.
14) Mittelwerte; vom Ref. berechnet.

107. K. Schulz, Zentralbl. f. Min., 1912, S. 393. Vgl. Nr. 105.

Stoff	c zwischen 20 und 100°		
5001	ungeglüht	geglüht	
Gadolinit, Ytterby Gadolinit, Hitterö	0,1469 0,1450	0,1445 0,1429	

108. J. N. Brönsted, Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 18, S. 714, 1912. Mischungsmethode mit einem Kupferblock als Ersatz der Mengeflüssigkeit. Die Substanzen werden auf 0° abgekühlt und dann in das in einem konstanten Bade befindliche Kalorimeter gebracht. Bestimmt wird c zwischen 0 und 19°, in diesem Intervall ist c für H<sub>2</sub>O gleich 1,003.

Stoff	c	d	n
Zinn, weiß 1) Zinn, grau 2) Zinn, grau 3) Zinn, grau 4) Quecksilber Silber NH <sub>4</sub> Cl 5) NH <sub>4</sub> Cl 6) AgCl PbCl <sub>2</sub> Kalkspat (Island) Aragonit (Upernivik, Grönland)	0,05382 0,04962 0,05473 0,05059 0,03325 0,05535 0,3595 0,3592 0,08775 0,06565 0,1887 0,1887	0,00008 0,00011 0,00008 0,00006 0,00013 0,00021 0,0009 0,0017 0,00014 0,00030 0,0002 0,0003	55 5 3 3 6 6 3 5 2 4 2 2 2

<sup>1) &</sup>quot;Von Kahlbaum". 2) Aus 1) ohne Anwendung eines Lösungsmittels hergestellt. 3) Aus 4) durch halbstündiges Erhitzen auf 80° hergestellt. 4) Aus weißem Sn mittels alkoholischer Pinksalzlösung hergestellt; 3) u. 4) enthalten wegen ihrer Herstellung noch etwas Zinnoxyd. 5) Elektrolytisch aus HNO3 erzeugt. 5) "Gewöhnlich"; umkristallisiert.

### 109. K. Schulz, Zentralbl. f. Min., 1912, S. 481.

Mischungsmethode vgl. Nr. 105 und 107. Die Erhitzung auf Temperaturen über  $100^{\circ}$  erfolgt in einem elektrischen Ofen. Es bedeutet:  $n_D$  den Brechungsindex für Natriumlicht; D spezifisches Gewicht. n ist stets gleich 2.

Stoff	, c	zwischen 20 und	đ
Quarzglas von Heraeus $n_D = 1,4589$ D bei $20,4^{\circ} = 2,21$	0,1860	100°	0,0003

Stoff	C	zwischen 20 und	d
Quarz (Marmarosch) Quarzglas aus Quarz <sup>1</sup> ) (Minas geraes) nD = 1,4584 D bei 20,° = 2,21 Quarz (Minas geraes) <sup>2</sup> )	0,1875	100°	0,0002
	0,1855	100	0,0001
	0,2054	250	0,0000
	0,2204	410	0,0006
	0,1871	100	0,0001
	0,2086	250	0,0019
	0,2253	410	0,0001

<sup>1)</sup> und 9) Amorphes und kristallisiertes Material stammen von demselben Kristall.

### Anhang.

### Die spezifische Wärme der Gesteine.

I. W. Schumacher, Die Physik des Bodens, Berlin 1864, S. 245. Mischungsmethode nach REGNAULT. Die Zahlen sind erheblich kleiner als die entsprechenden Werte anderer Beobachter; sie können nur zum Vergleich untereinander benutzt werden. Temperaturbereich 20-100°, n und d nicht ersichtlich. Die Substanzen sind wasserfrei.

Stoff	Ton	Sand	Sandlehm
c	0,1784	0,1282	0,1572

MEISTER [Die phys. Eigenschaft. d. Erdarten. Programm d. kgl. Landw. Zentral-

schule z. Weihenstephan 1857—1858] referiert nach W. Schumacher (siehe oben).
Es wird die Abkühlungsdauer gleicher Volumina bei Abkühlung von 50° ab verglichen und daraus eine "relative Wärme" hergeleitet. Aus den Ergebnissen folgt, daß Humus und die humusreichen Bodenarten eine hohe spezifische Wärme haben, Quarzsand hingegen eine geringere.

## II. L. PFAUNDLER, Pogg. Ann., Bd. 129, S. 102, 1866.

Vgl. Nr. 15. n mindestens gleich 2. c zwischen ca. 100° und Nicht angeführt sind die Werte von 12 ver-Zimmertemperatur. schiedenen "Erden".

Stoff	c (Substanz bei 100° getrocknet)	c (Substanz luft- trocken)
Flußsand (Herminenfeld östlich Budapest),	0,1923	0,1945
humusfrei Alluvialsand (Donauufer bei Mautern),	0,2140	0,2163
humusfrei Sand (Türkenschanze bei Wien, tertiärer	0,2029	0,2062
Hügel), humusfrei Kalksand Torf (Hochmoor bei Mariazell, Steiermark)	0,2081 0,5069	0,5293

III. H. PLATTER, Ann. d. Landwirtschaft in den Kgl. Preuß. Staat., 28. Jahrg., Bd. 56, S. 52, 1870.

Methode von Pfaundler vgl. Nr. 15 u. Nr. II. Nicht referiert sind 18 Werte für kultivierte Böden; n mindestens gleich 2, d nicht ersichtlich. Die losen Stoffe sind mit dünner Gummilösung zu Kugeln geknetet.

Stoff	Ton bei Mühlau	Erde vom nassen Tal bei Hötting, Diluvium 5,1303% Humus	Sandboden hinter dem Judenbühl, 3,4577 % Humus	
c der bei 100° getrockneten Substanz c der lufttrockenen Substanz Wasserverlust bei 100°	0,2231 0,3063 10,7096%	0,2038 0,2099 0,7662	0,1994 0,2013 0,2363	

IV. Adolf Ritter von Liebenberg, Untersuch. über die Bodenwärme. Habilit.-Schrift Halle 1875, S. 13.

Mischungsmethode in der Form von Kopp (Nr. 14), im Erhitzungsgefäß befindet sich Wasser mit der Substanz.

Stoff	c	zwischen	d	n
Grober Tertiärsand Feiner Tertiärsand Grober Diluvialsand Feiner Diluvialsand Kalksand Diluvial-Lehm Diluvial-Mergel Lößlehm Lößlehm Lößnergel Humoser Lößlehm Auelehm Porphyr-Verwitterungsboden Granitboden Basaltboden Muschelkalkboden Sandmoorboden Haideerde Eisenmoorboden Tertiärton	0,268 0,275 0,192 0,164 0,191 0,225 0,257 0,277 0,292 0,329 0,322 0,219 0,388 0,330 0,351 0,270 0,365 0,221 0,182	23 u. 49° 24	0,023 0,021 0,013 0,011 0,003 0,037 0,015 0,020 0,038 0,016 0,037 0,004 0,002 0,034 0,010 0,007 0,0035 0,013	3 3 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3

V. C. Lang; E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphys., Bd. 1, S. 109, 1878.

Mischungsmethode bei Zimmertemperatur. Die Erhitzungstemperatur ist nicht genau angegeben, sie liegt ca. 50° über Zimmertemperatur. Die Substanzen befinden sich in fest verschlossenen, dünnwandigen Glasgefäßen.

Stoff	e e	n	d
Grober Quarzsand Feiner Quarzsand Quarzpulver, etwas tonhaltig Marmorpulver (Carrara) Kaolin (aus der Manufaktur Nymphenburg) Torf Gartenerde Humus-Kalkboden Kalksandboden	0,198	8	0,010
	0,194	6	0,007
	0,209	5	0,003
	0,214	6	0,006
	0,233	10	0,020
	0,477	8	0,045
	0,267	7	0,020
	0,257	4	0,011
	0,249	4	0,011

VI. A. S. HERRSCHEL u. G. A. LEBOUR, Report of the 48. Meeting of the Brit. Ass. for the Advancem. of Sc. Dublin 1878, ergänzt und berichtigt nach Rep. of the 49. Meet. Sheffield 1879.

Versuche ausgeführt von F. T. Dunn.

Mischungsmethode, wohl von nur geringer Zuverlässigkeit; c wird erhalten zwischen der Zimmertemperatur und 100°; eine Korrektion wegen des Wärmeaustausches findet nicht statt, da das Kalorimeter gegen Wärmeleitung und Wärmestrahlung gut geschützt sein soll. Die nicht wasserlöslichen Substanzen werden direkt in kochendem Wasser erhitzt, die wasserlöslichen in Wasserdampf, nachdem sie in Ölpapier und Zinnfolie eingewickelt worden sind. Der Einfluß des heißen Wassers, das an den Substanzen nach dem Erhitzen haftet, wird empirisch korrigiert. Die angegebenen Konstanten beziehen sie auf den Zustand "natürlicher Trockenheit". n und d sind nicht angebbar.

	1			1	
Stoff	Dichte	c	Stoff	Dichte	c
G :4			0 11		
Granit:			Quarzit:		
Grau (Aberdeen)	2,63	0,19	Rötlich (Spitze des Schie-	2,56	0,19
Rot (Peterhead)	2,61	0,20	hallion)		
Feinkörnig (Loch Rannoch)	2,66	0.19	Gelb (Nordabhang des Schie-	2,55	0,19
Grobkörnig (Loch Rannoch)	2,60	0,20	hallion)		
Rot (Schweden)	2,62	0,19	0.11		
(Cornish Elvan)	2,47	0,21	Glimmerschiefer u.		
			Fliesensteine:		
Basalt, Trapp, Bims-			Glimmerschiefer, hart (Loch	2,77	0,20
stein:			Rannoch)		
Basalt (Whin Sill)	2,90	0,21	Fliesenstein, hart (Loch Ran-	2,88	0,19
" (Kinnail Hill, Perth)	2,74	0,21	noch)		
Blauer Trapp (Südseite des	2,40	0,21	Fliesenstein, hart, hellfarbig	2,74	0,19
Loch Rannoch)			(Loch Rannoch)		
Grauer Trapp (Pokhan, Stein-	2,41	0,24	Fliesenstein (Loch Rannoch):		
bruch, Exeter)			( feinkörnig	2,37	0,21
Roter Trapp (Pokhan, Stein-	2,64	0,21	mittelkörnig	2,70	0,19
bruch, Exeter)			grobkörnig {	2,67	0,19
Roter Trapp, feinkörnig (Cal-	2,44	0,21		2,73	0,20
ton Hill)			{ feinkörnig	2,66	
Roter Trapp, grobkörnig	2,50	0,21	(	2,68	
(Calton Hill)			mittelkörnig	2,70	0,19
Verwitterter grober Trapp	2,60	0,20	Mitterkoring	2,71	
(Calton Hill)				2,68	J
Bimsstein		0,24			

Dachschiefer, Ton-schiefer, Schieferton: Welsh-Schiefer   2,80   0,21   Festinvig-Schiefer   2,80   0,21   7,000   2,700   0,21   7,000   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   0,21   1,700   2,700   2,700   0,21   1,700   2,700   2,700   2,700   2,700   2,700   2,200   1,700   2,000   2,						
Schiefer   Schieferton   2,80   0,21   Festinvig-Schiefer   2,80   0,21   Z,70   0,20   2,73   0,20   Z,75   Z,75   0,21   Z,75   Z,7	Stoff	Dichte	c	Stoff	Dichte	c
Schiefer	Dachschiefer, Ton-			Grün (Irland)		
Festinvig-Schiefer   2,79   2,80   0,21	schiefer, Schieferton:				2,70	
Festinvig-Schiefer	Welsh-Schiefer				2,13	0,20
Tonschiefer (Christon, Exeter)   2,54   0,20   Castle   Castle   Schwarzer Schieferton (Newcastle)   2,18   0,29   Castle   Umgewandelter Schieferton (Watcheugh)   Umgewandelter Schieferton (Cracq Alnwick)   Sandsteine: Heworth (Newcastle)   Prudham   Kalk Gangtuff in Kalk (Killarney)   Kalk-Gangtuff in Kalk (Killa	Festinvig-Schiefer {		0,20	Fossil" (Dent. Cumberland)	2,70	
Exeter   Grauer Schieferton (New-castle)   Schwarzer Schieferton (New-castle)   Umgewandelter Schieferton (Wratcheugh)   Umgewandelter Schieferton (Cracq Alnwick)   Sandsteine:   Heworth (Newcastle)   Prudham   Kenton (Galashiels, rot Hardgrit Pennant-Sandstein (Bristol)   Valley of Rocks (Leuton) (Greensand) (Godstone)   Firestone (Greensand)   Craigleith-Sandsteine:   Spitze des Thermom. Bed. {	(		0,21			-,
Grauer Schieferton (Newcastle)   Compound of the control of the		2,01	0,20			
Castle   C		2,65	0,23		0.05	0.01
Castle   Umgewandelter Schieferton (Wratcheugh)   Castle   Umgewandelter Schieferton (Wratcheugh)   Umgewandelter Schieferton (Cracq Alnwick)   2,57   0,21   Kalk (Plymouth)   2,63   2,60   2,57   0,21   Kalk-Gangtuff in Kalk (Killarney)   Kalk-Gangtuff in Red Sandstone   2,28   0,21   Kalk-Gangtuff in Red Sandstone   2,68   0,21   Kalk-Gangtuff in R				Kaik (Loch Tummei)		
Castle   Chieferton (Wratcheugh)   Chieferton (Wratcheugh)   Chieferton (Cracq Alnwick)   Chieferton		2,18	0,29			0,10
Cracq Alnwick   Cracq Alnwick   Cracq Alnwick   Sandsteine:	Castle)	9 97	0.99	Kalk (Plymouth)	2,60	0,21
Umgewandelter Schieferton (Cracq Alnwick)  Sandsteine:  Heworth (Newcastle) Prudham Renton (2,15 0,21 0,21 dashiels, rot 2,18 2,15 0,21 dashiels, rot 2,18 0,21 dashiels, rot 2,18 0,21 dashiels, rot 2,18 0,21 dashiels of Greensand (Godstone) 1,50 0,22 dashiels-Sandsteine:  Spitze des Thermom. Bed. (2,24 0,17 2,30 0,18 dashiels) Fuß n n   (2,24 0,19 n, bed Rock not 2,14 0,19 n, go (Sizilien) (Sizi		2,21	0,22		2,57	
Cracq Alnwick    Sandsteine:   Heworth (Newcastle)   Prudham   Renton   2,15   0,21	Umgewandelter Schieferton	2,57	0,21		2,70	0,21
Sandsteine:   Heworth (Newcastle)   2,28   0,21   0,18   2,15   0,21   0,20   0,28	(Čracq Alnwick)			larney)	2 68	0.91
Heworth (Newcastle)	Sandstaina				2,00	0,21
Prudham         "         2,15 (0,21) (0,21) (2,14)         0,21 (0,21) (2,14)         Ball u. Magnesium: Kalk: Bau-Kalksteine u. Kalk: Bau-Kalkstein (Caen, Norts) Bau-Kalkstein (Caen		2 28	0.21			
Rathstein   Canal Rathstein						
Galashiels, rot Hardgrit Pennant-Sandstein (Bristol) Valley of Rocks (Leuton) Greensand (Godstone) Firestone (Greensand) Craigleith-Sandsteine:  Spitze des Thermom. Bed. {		2,21	0,21		0.05	0.01
Pennant-Sandstein (Bristol)   2,59   0,20   0,20   0,19   0,19   0,22   0,19   0,19   0,19   0,19   0,19   0,18   0,18   0,18   0,18   0,18   0,18   0,18   0,18   0,18   0,21   0,20			0.21		2,25	0,21
Valley of Rocks (Leuton)   2,68   0,19   1,50   0,22   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,28   1,56   0,21   1,56   0,21   1,52   0,37   1,52   0,37   1,52   0,37   1,52   0,37   1,52   0,21   1			0,21		1 99	0.24
Greensand (Godstone)			0,20		1,00	0,22
Firestone (Greensand) Craigleith-Sandsteine:    Spitze des Thermom. Bed.   2,24			0.22	Bau-Kalkstein (Gt. Pyram.,	2,01	0,20
Craigleith-Sandsteine:  \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc	Firestone (Greensand)		0,28	"Casingstone")	0.44	0.00
Spitze des Thermom. Bed.   2,30   0,18   Magnesium-Kalkstein, porös, viel Mg.   0,19	Craigleith-Sandsteine:	201			2,44	0,20
Fuß , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Spitze des Thermom. Bed. {					0.19
Rot   Coverage   Cov	}		1			0,10
Narmor:   Sand, Ton:   Sand, Ton:   Sand   Ton:   Feiner weißer   Sand   Ton:   Sand	{Fuß " " [		0,19	Kalk (Godstone)		
Comparison		2,14		Kalk, rein, weiß	1,52	0,37
Marmor:       Peiner weißer Sand       1,45       0,20         Weiß (Italien)       2,74       0,21       Ton, zäh; an der Sonne gettrocknet       2,02       0,23         Rot (Devonshire)       2,71       0,21       trocknet       1,45       0,20       0,23	Pod Pools	2,18	0,18	Sand Ton.		
Weiß (Italien)       2,74       0,21       Ton, zäh; an der Sonne ge-       2,02       0,23         Rot (Devonshire)       2,71       0,21       trocknet       0,23	Marmor:				1 45	0.00
, (Sizilien) 2,72 0,21 trocknet  Rot (Devonshire) 2,71 0,21		2.74	0.21			
Rot (Devonshire)   2,71   0,21			0,21		2,02	0,20
(Cork) 271 021 Ganister" 259 010	Rot (Devonshire)	2,71	0,21			
" (5-12) July 1 1 July 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	" (Cork)	2,71		"Ganister"	2,59	0,19

VII. R. Weber, Inaug.-Dissert., Zürich 1878 (Zahlen I); Bull. Soc. Neuchâtel, Bd. 12, S. 394, 1880 (Zahlen II); ebenda, Bd. 23, S. 17, 1894—1895 (Zahlen III). Vgl. Nr. 62.

Stoff	Dichte	c	zwischen	d	n	Formel für c
Feinkörniger, granitischer Gneiß	2,683	0,1726 0,1961 0,2143 (I)	-19 u. + 20° 18 " + 99 17 " +210-218°	0,0010 0,0041 0,0024	2 3 6	$ \begin{array}{c} c \! = \! 0,\! 1723 \! + \! 0,\! 00035 \ t \\ (0 \! < \! t \! < \! 60) \\ c \! = \! 0,\! 2005 \! + \! 0,\! 00025 (t \! - \! 60) \\ (60 \! < \! t \! < \! 120) \end{array} \right\} ($

	1					
Stoff	Dichte	е	zwischen	d	n	Formel für c
Basalt		$\begin{pmatrix} 0,1937 \\ 0,2209 \end{pmatrix} (\Pi)$	16 u. + 99° 16 " +189—205	0,0032 0,0099	6	$\begin{cases} c = 0.1610 + 0.00056 \text{ t (II)} \\ c = 0.1763 + 0.000296 \text{ t} \end{cases}$
l'erracotta	1,758	$-0,2192 \ 0,2475$ (II)	- 16 " + 99 17 " +163—197	0,0070 0,0244	44	$ \begin{array}{c} c = 0.1946 + 0.000575(t - 60) \\ (60 < t < 110) \end{array} $ $ \begin{array}{c} c = 0.1851 + 0.0006 \text{ t} \end{array} $

VIII. J. Joly, Proc. Roy. Soc. London, Bd. 41, S. 250, 1887. Vgl. Nr. 41. Hier ist n stets gleich 1.

Stoff	c	zwischen	Spezifisches Gewicht	
Feinkörniger Granit (Aberdeen)	0,1892	11 u. 100°	2,625	
Grobkörniger Granit (Ballyknockin, Wexford)	0,1940	14 , 100	2,605	
Mittelkörniger Granit (Killiney, Dublin)	0,1927	13 , 99	2,645	
Schwarzer, feinkörniger Basalt (Giants Causeway)	0,1996	10 , 100	2,883	
Derber, faseriger Hornblende-Diorit, "Aktino- lith-Trapp" (Glendalough, Wicklow)	0,2113	12 , 100	2,996	
Grüner Schiefer (Bray Head, Dublin)	0,2069	11 , 100	2,722	

IX. Gabriele Stadler, Inaug.-Dissert., Zürich 1889.

Mischungsmethode, zwischen ca. 100° und Zimmertemperatur; (bei einer Versuchsreihe liegt sie zwischen 17 und 18°). n gleich 3 mit zwei Ausnahmen. Dichte ermittelt durch Wägung in Luft und Wasser.

Stoff	Dichte	· c	d
Granit I (Schwarzwald)	2,660	0,1949	0,0005
Granit II (Baveno)	2,596	0.1941	0,0012
Granit III (Schwarzwald), quarzärmer als I	2,660	0,1963	0,0013
Syenit	2,510	0,1986	0,0013
Trachyt (Siebengebirge)	2,550	0,2089	0,0006
Porphyr	2,620	0,1966	0,0010
Basalt (Mittelrhein)	2,970	0,1988	0,0012
Andesit (n=4)	2,780	0,1993	0,0024
Marmor (Carrara)	2,699	0,2066	0,0007
Kalkstein (Jura)	2,658	0,2061	0,0017
Toniger Kalk I (Jura), enthält viel Ton	2,590	0,2077	0,0013
Toniger Kalk II, weniger stark tonhaltig	2,706	0,2060	0,0011
Molasse-Sandstein I, dicht	2,570	0,2056	0.0007
Molasse-Sandstein II, weniger dicht als I (n = 4)	2,060	0,2010	0,0009
Gneiß (Osogna, Turin)	2,685	0,1947	0,0015
Nagelflue-Conglomerat I (St. Gallen)	2,034	0,2071	0,0007
Nagelflue-Conglomerat II (St. Gallen)	2,730	0,2107	0,0016
Serpentin	2,680	0,2439	0,0005
Fortschritte der Mineralogie. Band 3.			20

X. W. C. ROBERTS - AUSTEN u. A. W. RÜCKER, Phil. Mag. [5], Bd. 32, S. 353, 1891.

Mischungsmethode. Angewandt wird Basalt, der in einem Platintiegel geschmolzen wurde, beim Erstarren wird er "glasig wie Olivin". Je nachdem die Schmelzung im reduzierenden oder oxydierenden Feuer (Gas- oder Koksöfen) geschah, wichen die erhaltenen Resultate (chemische Veränderung!) voneinander ab. Auch die Zahl der Erhitzungen desselben Stückes war von Einfluß. Deshalb wurden Proben benutzt, die nur eine geringe Anzahl von Malen erhitzt worden waren.

#### Basalt.

#### Hieraus werden abgeleitet die Werte:

zwischen 20 und	c	zwischen
4670	0,199	20 u. 470°
747	0,243	470 , 750
759	0,626	750 , 880
792	0,323	880 ″ 1190
846	· ·	
860		
924		
977		
983		
1090		
1192		
	467° 747 759 792 846 860 924 977 983 1090	467° 0,199 747 0,243 759 0,626 792 0,323 846 860 924 977 983 1090

XI. A. Bartoli, Rivista min. e. crist., Bd. 12, S. 56, 1892. [Bull. Acad. Giönia, Catiana, fasc. 15, 1890; Fasc. 17, 1891.] Vgl. Nr. 50.

Stoff	Dichte	c	zwischen	Stoff	Dichte	c	zwische
Granit (Elba)	2,62	0,203 0,229 0,265	27 , 525	Mesotyp u. Gismondin	2,51	0,268 0,278	23 u. 10 25 " 20
Basalt mit Mesotyp (Acicastello)	2,69	0,238	22 " 100	Basalt (Tal S. Paolo bei Primosa)	2,87	0,257	22 " 10
Ciclopit mit Basalt(Insel Trezza)		0,165	"	Basalt (Gegend von Car- lentini)	2,78	0,212 0,241	26 ", 36
Basaltische Breccie (Hügel bei Acicastello)		0,202	1 "	Basalt (Nähe der Pozza-		0,252 0,208	27 , 55 23 , 10
Basaltische Breccie (Gutshof Carmito bei	2,61	0,241	27 , 271	Syrakus)		0,225	35 ° 23 34 ° 77
Lentini) Basalt mit Aragonit (Küste bei Agnone,	2,66	0,268 0,209		des Gebietes von Me- lilli)		0,203 0,242 0,260	23 ", 9 26 ", 36 35 ", 83
Prov. Syrakus) Breccienförmiger Basalt (Agnone u. S. Calo-		0,239 0.266		Basalt (nahe bei d. alten Gutshof von S. Gus- mano bei Augusta)		0,214	23 ″ 10
gero) Basalt (Agnone, Hügel bei der Küste)		0,285 0,206 0,230 0,249	32 , 692 23 , 100 27 , 247	Basalt (Umgegend von Buccheri, Syrakus)	2,92	0,197 0,236 0,259	22 , 10 27 , 48 34 , 87

Stoff	Dichte	c	zwischen	Stoff	Dichte	c	zwischen
Basalt (Umgebung von Giarratana, Syrakus)	2,88	0,209 0,247 0,287	22 u. 100 30 , 586 36 , 695	Scillato, Provinz Pa-	2,72	0,223 0,265	28 u. 100 29 " 538
Basalt (Umgegend von Monterosso, Syrakus) Basalt mit Aragonit		0,202 0,258 0,204	22 , 100	Termantit	2,49	0,203 0,263 0,205	23 " 100 36 " 777 22 " 100
(Scalazza di Acireale) Basalt (Insel Trezza)		0,210 0,276	23 , 100	kristallen (Insel	2,00	0,200	22 , 100

XII. C. Barus, Phil. Mag. [5], Bd. 35, S. 175 u. 296, 1893.

Mischungsmethode. Verwendet werden stets dieselben beiden Proben von Diabas (Versuchsreihen 1 und 2), die mit Hilfe einer Leuchtgasflamme in Platintiegeln erhitzt werden, die mit ihnen ins Kalorimeter fallen. c für Platin wird nach Nr. 24 angenommen. Der Diabas erstarrt glasig und nimmt im Kal. bis zu 5% H<sub>2</sub>O auf, das aber bei ca. 2000 entweicht. Im Tiegel wird die Temperatur an drei verschieden hohen Stellen gemessen; die angegebenen Temperaturen t sind Mittel aus je drei solchen Messungen. Angegeben werden neben c die Produkte p aus der Erhitzungstemperatur t und c zwischen t und ca. 20-30°. Latente Schmelzwärme q 1) bei 1100° 16 g-cal, bei 1200° 24 g-cal.

Diabas. Dichte bei To (p. 175).

Vor dem Schmelzen		Nach dem Schmelzen			
Probe	Т	Dichte	Probe	T	Dichte
I II III IV	25 21 21 21	3,0161 3,0181 3,0136 3,0235	III II	21 19 19	2,7018 2,7447 2,7405

pund.c. Versuchsreihe 1.

t	Zustand des Diabas bei t <sup>o</sup>	р	c	t	Zustand des Diabas bei t <sup>o</sup>	р	c
829 880 1001 1025 1078 1166	fest	191 204 242 253 263 311	c zw. 800—1000° 0,304 (fest) c zw. 1200—1400° 0,350	1274 1306 1337 1367 1378	flussig	358 364 373 370 385	

#### Versuchsreihe 2.

t	Zustand des Diabas bei t <sup>o</sup>	p`	c	įt	Zustand des Diabas bei t <sup>o</sup>	t	c
781 873 948 993 1096 1171 2)	fest	180 202 227 238 268 302	c zw. 800—1100° 0,290 (fest) c zw. 1100—1400° 0,360 (flüssig)	1166 1194 1197 1215 1248 1248 1251 1251 1334 1352	Aüssig	310 318 319 327 330 339 340 342 377 367	•

¹) Anm. des Ref. Da die Schmelze "glasig" erstarrt ist, kann die latente Schmelzwärme q doch wohl kaum durch diese Abkühlungsversuche ermittelt werden, zumal die spezifische Wärme im kristallisierten Zustande unbekannt ist.

XIII. R. Ulrich; E. Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Phys., Bd. 17, S. 1, 1894. Vgl. Nr. 57.

Stoff	С	zwischen	đ	n
Ton (Kaolin, franz. Porzellanerde, Porzellan Manufakt. Nymphenburg b. München) Humus (Torf aus dem Aiblinger Moor, ge- pulvert)	<b>'</b>	19-23 u. 98° 17-21 " 98	0,0024	5 5

XIV. F. Morano, Atti R. Acad. Lincei [5], Bd. 7, 2. Semester, S. 61, 1898.

Mischungsmethode. n stets gleich 3.

Stoff	Dichte	c	zwischen	d
Dichter Kalk (Tivoli) Faseriger Kalk (Tartaro, Tirol) Kalk, "Travertin" Basaltische Lava, Pflaster der Appia antica Trachyt (Viterbo) "Peperino", vulk. Tuff (Marino) Terracotta, Scherben v. Tertaccio Tuff von Ruma (außerhalb von Porta Portese)	2,6971	0,2166	15—19 u. 99°	0,0007
	2,4460	0,2221	15—17 "100	0,0003
	2,4969	0,2218	14—16 "100	0,0019
	2,6689	0,2034	13—19 "100	0,0004
	2,2318	0,2072	15—18 "100	0,0001
	1,8442	0,2601	21 "99	0,0014
	1,8514	0,2168	15—20 "99	0,0010
	1,3651	0,3308	21 "100	0,0043

<sup>2)</sup> Anm. des Verf. "doch wohl schon flüssig".

XV. H. Hecht, Inaug.-Dissert., Königsberg 1903, Ann. d. Phys. [4], Bd. 14, S. 1008, 1904. Vgl. Nr. 78.

Stoff	Dichte	c zwischen 0 und 100°
Basalt	3,08	0,205
Sandstein I, glimmerhaltig	2,21	0,240
Sandstein II, weiß, (Minden)	2,15	0,174

### Nachtrag.

Die Nummern geben an, an welcher Stelle des Hauptteiles die Referate einzuordnen sind.

24 a. J. VIOLLE, Compt. rend., Bd. 85, S. 543, 1877.

Mischungsmethode. Für Erhitzungstemperaturen von ca. 100° wird angewandt die Methode REGNAULT'S (Resultat I); für die höheren Temperaturen erfolgt die Erhitzung der Substanzen in Gasöfen, die Temperaturmessung mit einem Luftthermometer auf zwei Arten, indem vor und am Ende des Versuches entweder das Luftvolumen (Resultate IV) oder der Gasdruck (Resultate V) übereinstimmen. Bei den mit III bezeichneten ersten Versuchen fällt die erhitzte Substanz nicht direkt ins Kalorimeterwasser, sondern in ein ihm angebrachtes Platingefäß. Bei allen anderen Versuchen wird die Substanz direkt ins Kalorimeter gebracht. n meist gleich 1, d nur einmal angegeben gleich 0,0002 bei II. Die Verdampfungswärme wird nicht berücksichtigt.

Platin.

I. II.	0,0323 0,0365	zwischen 0 und 100° 780—787 784°	c 0,0388		für 650 für	Tempera 0 un c zwisc	ersuchen folgt at. t zwischen at 1200 hen 0 und to + 0,000006 t
III.	${0,0376 \atop 0,0379}$	985 1028	0,0388		66 92		daraus:
	0,0375	991	0,0000			0.0000	
	0,0376	1005		1194		0,0323	100
	0,0377	1023	Für y bei	t o folgt	für	0,0329	200
	0,0377	1023				0,0335	300
	0.0376	1025 IV.	Temperatur	en t zwisch	ien	0.0341	400
	0.0376	1006		d 1200°		0.0347	500
			$\gamma = 0.0317$	+0,000012	t	0.0353	600
	0.0377	993	nnd	daraus		0.0359	700
	0,0379	979	44	bei:			800
	0,0379	989	γ			0,0365	
	0.0376	979)	0,0329	100		0,0371	900
		1000	0.0377	500		0,0377	1000
	0,0377	1000	0.0437	1000		0,0383	1100
			0,0461	1200		0,0389	1200

25 a. A.S. Herrschel u. G. A. Lebour, Report of the 48. Meeting of the Brit. Ass. for the Adv. of Sc. Dublin 1878 ergänzt und berichtigt nach Rep. of the 49. Meeting Sheffield 1879.

Versuche ausgeführt von F. T. Dunn, vgl. Nr. VI.

Stoff	Dichte	c	Stoff	Dichte	c
"House"-Kohle (Newcastle) "Cannel"-Kohle (Blaydon) {  Koks Eisenkies Zinkblende mit 28%, Quarz Undurchsichtiger Quarz (Killarney) Undurchsichtiger Quarz (Morthoe, N. Devon)	1.26 1,39 1,39 1,36 1,76 4,66 4,90 2,54	0,37 0,29 0,27 0,30 0,19 0,125 0,08 0,18	"Kristallinischer" Quarz (Nordabhang des Schie- hallion) Quarz-Eisenstein (Nordab- hang des Schiehallion) Steinsalz Flußspat Magnesit Gips (Englischer Alabaster) Gips (Paris) Grüner Serpentin (Cornwall) Roter Serpentin (Cornwall)	2,70 2,52 2,07 3,09 1,83 2,29 1,03 2,57 2,39	0,18 0,19 0,19 0,20 0,24 0,20 0,26 0,27 0,28

30 a. S. Pagliani, Atti R. Acad. Torino, Bd. 17, S. 105, 1881—1882. Mischungsmethode nach Kopp (Nr. 14), etwas abgeändert, indem die Substanzen in Gefäßen erhitzt werden, die sich nicht in konstanten Bädern, sondern in Dämpfen siedender Flüssigkeiten befinden.

	c	zwischen
Pyrit (mit Petroleum in einem Glasgefäß eingeschlossen)	0,1295	19 u. 99°
Petroleum	0,498	18 " 99

48 a. J. Milthaleb, Wied. Ann. d. Phys., Bd. 36, S. 897, 1889. In ein mit Quecksilber von Zimmertemperatur gefülltes Kalorimeter wird erhitztes Quecksilber geschüttet. Aus 21 Versuchen zwischen ca. 25° und ca. 119—187° ergibt sich, wenn man die spez. Wärme des Quecksilbers bei 0° als Einheit wählt, czwischen 0 und t° gleich 1—0,000138 t; nach Nr. 26 ist für Quecksilber czwischen 0 und 5° gleich 0,033266 für Wasser von 0° als Einheit. Daraus ergibt sich nach Milthaleb:

c zwischen 0 und to gleich 0,033266-0,0000046 t;  $\gamma = 0.033266-0.0000092$  t (0 < t < 187). Die Genauigkeit beträgt 1%.

50 a. A. Bartoli, Rivista min. e. crist., Bd. 12, S. 56, 1892. [Bull. Acad. Giönia, Catiana fasc. 15, 1890; fasc. 17, 1891.]

Mischungsmethode; n stets gleich 1.

Stoff	Dichte	С	zwischen	Stoff	Dichte	c	zwischen
Quarz Magnetit, körnig	2,63 5,03	0,191 0,241 0,308 0,316 0,172 0,199 0,230 0,235	23 u. 100° 28 " 312 29 " 417 30 " 530 25 " 100 30 " 231 35 " 521 35 " 702	Orthoklas, Elba  Analcim (Insel Trezza)	2,54	0,204 0,226 0,253 0,2?6 0,246	25 u. 100° 28 " 309 33 " 715 23 " 100 29 " 492

64 a. J. Jepure bei A. Apt, Wied. Ann. d. Phys., Bd. 62, S. 478, 1897.

Mischungsmethode nach Regnault; die Wärmeausstrahlung beim Versuche wird nach Rumford korrigiert.

Stoff	Analyse	c	zwischen	n	đ
Pyrrhotin (Alsó Jara)	SiO <sub>2</sub> 4,42 °/ <sub>0</sub> , Fe 57,68, S 37,66; Σ 99,76	0,15388	13—17 u. 94—95°	3	0,00456
Hämatit (Dognácska)	SiO <sub>2</sub> 2,13, Fe 67,15, O 28,78, H <sub>2</sub> O 0,72 (Al + Ca etc.) 1,22; $\Sigma$ 100,00	0,17425	15—18 u. 95	3	0,00043
Magnetit (Moravitza)	SiO <sub>2</sub> 5,72, Fe 68,10, O 25,93	0,16505	15—17 u. 93—96	3	0,00154
Nickelerz (Dobsina)		0,10393	16—18 u. 95	2	0,00191

64 b. J. Laborde, Journ. de physique., [3], Bd. 5, S. 547, 1896. Spez. Wärme zwischen 0 und  $100^{\circ}$ : Fe 0.1136 Sb 0.0509 Weitere Angaben fehlen.

64c. L. Cellier, Inaug.-Dissert., Zürich 1896, S. 75. Wied. Ann. d. Phys., Bd. 61, S. 521, 1897.

Eiskalorimeter. n stets gleich 5.

			Temperatu			
Stoff	Dichte	c	beim Experiment	Für d.Zwecke der Arbeit angenommen	d	
Graphit von A. W. FABER, mit 20% Ton	1,698	0,1810 0,1876	0 u. 15° 0 " 25	7 u. 67° 12 " 76	0,0010 0,0008	

			Temperatu	ır-Intervall	
Stoff	Dichte	c	beim Experiment	Für d.Zwecke der Arbeit angenommen	đ
Bogenlichtkohle, in Paris hergestellt; mit schwa- chem Silberglanz	1,567	0,1700 0,1736	0 u. 15° 0 " 25	7 u. 53° 12 " 37	0,0005 0,0007
Bogenlichtkohle von Sie- mens & Halske Gasretortenkohle	1,467 1,627	0,1686 0,1723 0,1704 0,1724	0 , 15 0 , 25 0 , 15 0 , 25	7 , 63 12 , 68 7 , 56 12 , 41	0,0004 0,0009 0,0007 0,0005

86 a. J. HARKER, Phil. Mag., [6], Bd. 10, S. 430, 1905.

Mischungsmethode. Geprüft wird Eisen (sehr rein: 0,01 % C; 0.02 Si: 0.03 S: 0.04 P. Spur: Mn). Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Platinthermometer; bei den höchsten Temperaturen mit einem Thermoelement. Die Substanz wird bis ca. 600° direkt in einem elektrischen Ofen, bis 900° in Quarzglasgefäßen, über 900° in Porzellangefäßen erhitzt. Die Quarzglas- oder Porzellangefäße mit der Substanz fallen nicht direkt ins Kalorimeter, sondern in einen in diesem stehenden Zylinder mit einer Füllung von MgO-Pulver, worin sie schnell und völlig versinken. Die erhaltenen Werte stimmen mit den in Nr. 43 angegebenen bis 900° gut überein, wenn man jene Werte mit Rücksicht darauf korrigiert, daß Pionchon die Schmelztemperatur von Ag mit seiner Methode der Temperaturmessung zu 907° statt zu 955-962° ermittelte. Einzelwerte der "zahlreichen" Versuche fehlen.

> Porzellan, c zwischen 15 und to: 0.2582,  $t = 912^{\circ}$ ; 0.2563,  $t = 958^{\circ}$ ; 0.2593,  $t = 1075^{\circ}$

Eisen, c zwischen 15 und to:

U	U		G	t	C	L.	C	1 6	C
2000	0,1175	4000	0,1282	600°	0,1396	8000	0,1597	10000	0.1557
250	0,1204	450	0,1311	650	0,1440	850	0,1647	1050	0.1512
300	0,1233	500	0,1338	700	0,1487	900	0.1644	1100	0.1534
350	0,1257	550	0,1361	750	0,1537	950	0,1612		-,
	,	,	,	1	-,	1	-,	-	

90 a. P. NORDMEYER u. A. L. BERNOUILLI, Verh. Deutsch. Phys. Ges., Bd. 9, S. 175, 1907.

Die Methode von Forch u. Nordmeyer (Nr. 88). Wie dort werden als Verdampfungswärme von 1 g flüssiger Luft 50 g-Kalorien angenommen. c zwischen -185 und  $+20^{\circ}$ .

Substanz	С	d	n
Eisen 1)	0,094(8)	0,0008	3
Nickel <sup>2</sup> ) Gold <sup>3</sup> )	0,091(8) 0,034(8)	0,0014 0.0016	3 4
Quecksilber 4)	0,032(4)	0,0004	3

Völlig kohlenstoffrei, aus Ammoniumferrosulfat durch Elektrolyse hergestellt.
 Reines Würfelnickel.
 Feingold in Blechform, völlig rein.
 Die Schmelzwärme des bei +20° in die Dewar'sche Flasche eingegossenen Metalls wurde mit 2,82 g-Kalorien für 1 g Quecksilber in Abzug gebracht.

90b. P. OBERHOFFER, "Stahl und Eisen", Bd. 27, S. 1764-1767, 1907. Eiskalorimeter. Die Erhitzung erfolgt in einem elektrischen Ofen, der mit dem Kalorimeter fest verbunden und so konstruiert ist, daß das Kalorimeter und der Ofen sowie ihr Verbindungsstück luftleer gemacht werden können, so daß eine Oxydation der Versuchskörper unmöglich ist. Geprüft wird Flußeisen von Krupp (0,06 % C; 0,005 Si; 0,005 P; 0,019 S; 0,05 Mn). c zwischen 0 und to.

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	398         800         0,1670         1050         0,1662           399         850         0,1664         1100         0,1661           398         900         0,1667         1150         0,1665	1250° 1300 1350 1400 1450 1500
--	--	---

90 c. H. Stierlin, Inaug.-Diss. Zürich 1907. Vierteljahrsschrift d. Naturforsch. Ges. Zürich, 52. Jahrg., S. 382, 1907.

Spezifische Wärmen werden für Quarzglas und Quarz bestimmt. Die Einheit ist die 15°-Kalorie. Verwendet wird bis zur Erhitzungstemperatur 600° ein Mischungskalorimeter, darüber ein Doppelkalorimeter, durch welches die durch Verdampfen des Wassers im Kalorimeter bedingten Fehler vermieden werden sollen.

Quarzglas (Röhrchen von HERAEUS).

c	zwischen	d	n	c	zwischen	đ	n
0,15283 0,19084 0,20501 0,21418 0,22388	+ 18 u 77° + 20 " + 99 + 27 " + 218 + 25 " + 314 + 26 " + 411	0,00044 0,00013 0,00055 0,00106 0,00049	3 4 3 3	0,23213 0,23649 0,24243 0,24638 0,25043	+ 25 u. + 512° + 24 " + 612 + 24 " + 704 + 24 " + 807 + 25 " + 900	0,00055 0,00073 0,00073 0,00119 0,00194	4 3 3 3

Hieraus ergibt sich:

 $\gamma_t = 0.167851 + 0.000352674 \cdot t - 0.000000407447 t^2 + 0.000000000173196 t^3$ Quarz: c zwischen 20 und 138° 0,2030; c zwischen 20 und 609° 0,2472.

## 90 d. P. N. Beck, Inaug.-Dissert., Zürich 1908.

Mischungsmethode. Die Substanzen sind zur Vermeidung der Oxydation in Platin oder Silber eingehüllt. Geprüft werden: Magnetit von Brozzo; Ni, hergestellt aus Ni(CO)4, chemisch rein; weiches Eisen mit Spuren von C.

Die Einzelwerte der Versuchsreihen sind nur einmal angegeben; es ist für Ni zwischen 400 und 17° c (zwischen 17 und t°) gleich 0,12686. d = 0.00012, n = 5.

Eisen.						Nickel.				
I.		II.		111	III.			II.		
c	t	c	t	С	t	С	t	c	t	
0,11751 0,12107 0,12258 0,12550 0,12798 0,13072 0,13298 0,13619 Hieraus f $y = 0,09989$ $+ 0,00014$ $- 0,00000$	folgt : 97 .386 t	$\begin{array}{c} 0,13870 \\ 0,14445 \\ 0,14659 \\ 0,14830 \\ 0,15014 \\ 0,15283 \\ \\ \text{Hieraus fo} \\ \gamma = 0,144211 \\ -0,000230 \\ +0,000000 \end{array}$	5 0441	0,15376 0,15543 0,15758 0,15931 0,16084 0,16389 Hieraus y konstar gleich 0	nt	$\begin{array}{c} 0,11278\\ 0,11530\\ 0,11879\\ 0,12151\\ 0,12288\\ 0,12379\\ 0,12500\\ 0,12583\\ \hline \text{Hieraus}:\\ \gamma=0.09545\\ +0.00023\\ -0.000000\\ \end{array}$	1 t	$\begin{array}{c} 0,12692 \\ 0,12686 \\ 0,12704 \\ 0,12703 \\ 0,12713 \\ 0,12732 \\ 0,12782 \\ 0,12821 \\ 0,12877 \\ 0,12964 \\ 0,13107 \\ 0,13195 \\ \hline \text{Hleraus} \\ \gamma = 0,15548 \\ - 0,00002 \\ + 0,000000 \end{array}$	35 2893 t	

Magnetit.

	I			П.			
c	t	c	t	c	t	c	t
0,16791 0,17572 0,18509 0,19341	101 198 304 395	0,20346 0,20788 0,21235	496 540 580	0,21336 0,21437 0,21519 0,21735	593 620 648 704	0,21835 0,21952 0,22259	726 748 791
$\gamma = 0$	Hierans ,161178 – + 0,0000	folgt: -0,00011114 001551 t <sup>2</sup>	t	$\gamma = 0$		" s folgt: 0,00296961 023718 t²	t

90 с. Н. John, Vierteljahrsschrift. Naturf. Ges. Zürich, Bd. 53, S. 186, 1908.

Mischungsmethode. Um das verwendete Sb vor Oxydation zu bewahren, ist es in Glas eingeschlossen. n gleich 5. Alle Messungen werden für die Berechnung der Formeln auf die Mischungstemperatur 22° bezogen.

	Bi			Sb	
c	c zwischen		С	zwischen	d
0,029349 0,029518 0,029430 0,029636 0,029415 0,029347	- 73 u. 12 bis 13,7° - 21 " 14,1 " 17,6 + 51 " 21,7 " 22,6 + 99 " 22,1 " 22,6 + 150 " 26 " 27,1 + 203 " 22,3 " 27,5	0,000338 0,000224 0,000224 0,000659	0,049315 0,049368 0,049517 0,049804 0,049580 0,049940	+ 55 ", 21 ", 22,4 + 100 ", 23,8 ", 24,5 + 150 ", 26,6 ", 28,1	0,000325 0,000285 0,000015 0,000013 0,000160? 0,000550

Bi			Sb			
С	zwischen	d	· ċ	zwischen	d	
0,029917 0,030231	+ 251 u. 21,6 bis 25,2º + 261 " 22 " 25,2	0,000220 0,000583		- 303	0,000115 0,000540 0,000645 0,000546 0,000396 0,000037 0,000031	

Es ist zwischen 22 und To:

für Bi

 $c = 0.02956327 + 0.00000304501124(T-22) - 0.00000011519898(T-22)^{2}$  $+0,000\,000\,000\,45\dot{6}\,07\,(T-22)^3$ 

 $\gamma = 0.02956327 + 0.00000609(T-22) - 0.0000003456(T-22)^2$  $+0,000\,000\,001\,824\,3\,(T-22)^3$ 

für Sb

 $c = 0.04941078 - 0.0000013097(T-22) - 0.0000000005171207(T-22)^2$  $+0,000\,000\,000\,024\,573\,3\,(T-22)^3$ 

 $\gamma = 0.04941078 - 0.0000026164(T-22) - 0.00000000155136(T-22)^2$ +0,000 000 000 098 293 2 (T-22)3

90 f. 1) A. V. Bleininger u. D. K. Moore, Trans. Americ. Ceramic. Soc., Bd. 10, 1908.

c für Kaolin zwischen 440 u. 1000 gleich 0,235.

91 a. P. NORDMEYER, Verh. D. phys. Ges., Bd. 10, S. 202, 1908. Methode wie in Nr. 88 und 90 a.

Fe; c zwischen -188 und  $+18^{\circ}$ , 0,097(1)Au; c zwischen -188 und +18 bis  $+19^{\circ}$ , 0,033(3); n=2, d=0,0007.

91b. O. RICHTER, Inaug.-Diss. Marburg 1908.

Eiskalorimeter; n = 1, c zwischen 100 und 0°. Bi. c = 0.029928; Sn, c = 0.055198; Pb, c = 0.031045.

A. Levi, Atti Ist. Veneto, Bd. 68 (2), S. 47, 345, 1908/09. Messung der Temperaturen durch Queck-Mischungsmethode. silberthermometer. n=4.

Stoff	c	zwischen 99 und	đ
Sn	0,05625	20 bis 25°	0,00004
Bi	0,03080	22 " 24	0,00013
Pb	0,03139	15 " 16	0,00009

<sup>1)</sup> Nr. 91 d und Nr. 93 c aus mir nicht zugänglicher Literatur verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. K. Endell, Berlin-Halensee.

92 b. H. T. BARNES, Rep. British Ass. Winnipeg, 1909, S. 403.

Es wird c für Hg ermittelt, indem ein auf eine bekannte konstante Temperatur erhitzter Quecksilberstrahl ein Glasrohr umspült, das ein Wasserstrom von bekannter Temperatur durchfließt. Aus den Änderungen der Temperaturen beider Stoffe und ihren Mengen wird unter Berücksichtigung des experimentell bestimmten Wärmeaustausches c berechnet, Die früheren Untersuchungen (Nr. 74) und die neuen sind auf die Wasserstoffskala bezogen.

mgerechnet auf d	chungen (Nr. 74) ie Wasserstoffskala. 2 pro 10000	Neue Werte. Genauigkeit 1—2 pro 1000		
Temperatur	c ·	Temperatur	c	
2,930	0,033489	159,650	0,03287	
4,45	0,033460	160,46	0,03297	
18,37	0,033318	222,85	0,03291	
24,52	0,033261	224,46	0,03304	
31,68	0,033194	225,49	0,03299	
32,44	0,033185	252,73	0,03309	
36,59	0,033178	253,06	0,03309	
45,00	0.033085	261,57	0,03321	
53,39	0,033040	268,23	0,03318	
65,22	0,033007	,	,	
83,89	0,032931			

92 c. A. Dumas, Arch. sc. phys. et nat. [4], Bd. 27, S. 352, 453, 1909. Mischungsmethode. Eisen-Nickellegierungen werden untersucht. Angegeben wird hier nur die Versuchsreihe für reines Nickel.

Nickel, frei von Spuren von Verunreinigungen (Kahlbaum). Beobachtete Werte:

c zwischen 17 und to	t	n	đ	c zwischen 17 und to	t	n	d
0,1090 0,1095 0,1118 0,1119 0,1145 0,1174	98° 138—144 197 205 266 316—327	3 4 2 1 2 3	0,0003 0,0003 0,0003  0,0004 0,0001	0,1200 0,1208 0,1208 0,1209 0,1221 0,1221	360—372° 379—382 406 467 594—597 612	2 3 2 2 1	0,0000 0,0003 0,0002 0,0000 0,0002

93 a. H. Goodwin u. H. Kalmus (Phys. Rev., Bd. 28, S. 1, 1909), Methode ref. nach Beibl., Bd. 33, S. 1002, 1909, Zahlen nach Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 4. Aufl., S. 756, 1912.

Mischungsmethode. Als Mengeflüssigkeit dient Wasser (bis zur Erhitzungstemperatur 450°); darüber (bis zur höchsten Temperatur von ca. 600°) Anilin. Die Verdampfung dieser Flüssigkeiten bleibt unberücksichtigt. Die Substanzen sind in Platingefäßen enthalten.

Stoff c		zwischen	Stoff	С	zwischen	
AgCl, fest	0,100	371 u. 450°	AgBr, flüssig	0,0760	430 u. 563°	
AgCl, flüssig	0,129	455 "533	KNO <sub>3</sub> , fest	0,292	240 " 308	
PbCl <sub>2</sub> , fest	0,0778	265 "498	KNO <sub>3</sub> , flüssig	0,333	308 " 411	
PbCl <sub>2</sub> , flüssig	0,121	498 "578	NaNO <sub>3</sub> , fest	0,388	235 " 333	
AgBr, fest	0,0755	316 "430	NaNO <sub>3</sub> , flüssig	0,430	333 " 367	

93b. W. Kurbatow, Journ. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 41, S. 311, 1909. Mischungsmethode. Schwefel, in 11/2-2 mm dicken Proben wird untersucht. Es ist

c zwischen 92 und 23° 0,1759; n=6; d=0,0109!

93 c.1) J. M. Knote, Trans. Americ. Ceram. Soc., Bd. 14, S. 394, 1912. Mischungsmethode. Ton  $(53,30\%, 510^2, 30,88 \text{ Al}_2O_3, 2,21 \text{ Ti}O_2, 12,24 \text{ H}_2O, [Fe_2O_3, 2,21 \text{ Ti}O_2, 2,21 \text{ T$ CaO, MgO, Alkalien] 1,31); aus 5 Bestimmungen der spez. Wärme folgt bei 200 0,237; bei 650° 0,204; bei 1050° 0,200. Wasserverlust bedingt die Abnahme der Werte.

1) Vgl. Anm. 1, S. 315.

## Inhaltsverzeichnis.

Die Zahlen bedeuten die Nummern der einzelnen Arbeiten. Es befinden sich Nr. 1-109 auf S. 1-75, Nr. I-XV auf S. 75-83, Nr. 24 a und folgende auf S. 83-91. Die Stoffe sind bei den einzelnen Autoren nach dem Mineralsystem geordnet.

Arsenkupfer 51.

Asbest 57, 62.

Arsentrioxyd 3, 4.

Adular 1, 81, 105. Albit 1, 14, 36, 41. Alaun 14, 75, 85. Alkohol 16. Ammoniumchlorid 14, 16, 85, 108. Ammoniumsulfat 14. Amphibol 41. Analzim 50a. Andesit IX. Anglesit 14. Anhydrit 14, 16, 62, 81. Anorthoklas 36. Antimon 2, 9, 14, 16, 19, 29, 37, 45, 53, 64 b, 69, 73, 90e, 94, 99. Antimonglanz 1 s. auch Antimontrisulfid. Antimonsilber 51. Antimontrioxyd 3, 16, 106. Antimontrisulfid 1, 3, 4, 106. Apatit 36, 41, 57. Aragonit 1, 3, 14, 41, 81, 108. Arsen 2, 16, 17, 90, 99. Arseneisen 51. Arsenkies 1, 36, 51.

Augit 1, 36, 57. Auripigment 1. Bariumkarbonat, kstl. 97. Bariumnitrat 3, 14, 16. Bariumsulfat, kstl. 97. Baryt 41, 81, 91. Basalt VI, VII, VIII, IX, X, XI, XV. Beryll 36, 41. Bimsstein VI. Biotit 41. Bittersalz 13, 14. Bitterspat 14. Blei 2, 7, 8, 9, 14, 28, 29, 31, 34, 39, 42, 45, 53, 54, 59, 67, 73, 79, 84, 85, 87, 88, 91 b, 92 a, 94, 98, 99, 100, 101, 103. Bleichlorid 3, 16, 35, 81, 93, 93 a, 95, 98, 101, 103, 108. Bleichromat 14. Bleiglanz 3, 14, 41, 81.

Bleioxyd 3, 14, 106. Bleisulfat, kstl. 3. Bleisuperoxyd 106. Borax 14. Borazit 52. Bournonit 51. Brauneisenerz 41, 57. Braunit 36. Bromsilber s. Silberbromid. Brookit 14. Brucit 14. Buntkupfererz 51.

Cadmiumsulfid 106. Calcit s. Kalkspat. Calciumchlorid 3. Calciumkarbonat, kstl. 57, 99, 102. Calciumsulfat 3, 57 s. auch Anhydrit. Cerussit 1, 14, 81. Chabasit 36. Chalcedon 97. Chondrodit 36. Chlorblei s. Bleichlorid. Chlorsilber s. Silberchlorid. Chlorit 57.
Chromeisenstein 14.
Chrysoberyll 27.
Chrysolith 1, 14.
Cölestin 1, 14 s. auch
Strontiumsulfat.

Dachschiefer VI.
Desmin 41.
Diabas XII.
Diamant 3, 4, 17, 20, 21, 22, 85, 102, 103.
Diopsid 1, 14, 96.
Dioptas 14.
Diorit VIII.
Dolomit 3, 57.

Eis 103. Eisen 2, 5, 9, 11, 14, 26, 29, 30, 34, 38, 43, 45, 56, 64 b, 65, 67, 68, 71, 72, 79, 84, 86a, 87, 90a, 91 a, 94, 99. Eisenglanz 1, 3, 14, 36, 41, 57, 64, 64 a, 90 b, 90 d. Eisenglimmer 57. Eisenkies s. Pvrit. Eisenoxyd 3, 106. Eisenspat 14. Eisensulfat 88. Eisensulfid 3. Eisenvitriol 13, 14. Eläolith 76. Enargit 51. Epidot 36, 41.

Fahlerz 51.
Fahlkies? 1.
Feldspat 1 s. auch die einzelnen Arten.
Feldspatglas 76, 96, 105.
Ferro-Ferrioxyd 57.
Fliesensteine VI.
Flußspat 1, 3, 14, 25 a, 41, 102.

Erde III, IV, V.

Gadolinit 107.
Gahnit 36.
"Ganister" VI.
Gelbbleierz 14.
Geokronit 36.
Glimmer 41, 57.
Glimmerschiefer VI.
Gips 1, 14, 25a, 41, 57, 62, 78.

Gneis IX.
Gold 2, 56, 61, 71, 90 a, 91 a,
94, 99.
Granat 16, 36, 41.
Granit VI, VIII, IX, XI.
Graphit 3, 14, 17, 20, 21, 22,
60, 64 c, 69, 85, 102, 103.
Hausmannit 36.

Heulandit 36. Hornblende 1, 57. Hyalith 14, 41. Hypersthen 41, 57. Humus V, XIII.

Jodsilber s. Silberjodid. Iserin 1, 14. Iridium 10, 12, 14, 67.

Kaliumchlorid 3, 14, 16, 102, 103, 106. Kaliumnitrat 3, 7, 14, 16, 18, 93 a.  $K-Mg=Sulfat+6H_2O$  14. Kaliumsulfat 3, 14, 16. Kalk IX, XIV s. auch Marmor. Kalk, geschmolzen 91, 97. Kalkmesotyp 36. Kalkspat 1, 3, 14, 15, 22, 36, 41, 57, 62, 81, 108. Kalomel s. Quecksilberchlorür. Kaolin V, XII, 90f. Knebelit 36. Kobalt 4, 10, 12, 43, 71, 82, 84, 94, 99. Kobaltglanz 1, 36, 51. Kobaltsulfid 3.

Korund 1, 3, 41. Kryolith 14, 36, 41, 75. Kupfer 2, 4, 9, 14, 29, 34, 45, 53, 54, 55, 56, 59, 61, 67, 68, 71, 73, 84, 94, 98, 99, 100, 102, 103. Kupferpfennige 13.

Kobaltsulfat + 7H<sub>2</sub>O 14.

Kohle 2, 3, 4, 14, 17, 20,

22, 25a, 62, 64c, 78, 83, 99.

Kupferchlorür 3. Kupferglanz 14. Kupferkies 1, 36, 41. Kupferoxyd 3, 14, 106.

Kupferselenid 46.

Kupfersulfat 13, 88. Kupfersulfid 106. Kupfersulfür 3, 46. Kupfervitriol 13, 14.

Labradorit 1, 41, 57. Lava XIV. Lehm IV. Lepidolith 41. Leuzit 41, 76.

Malachit 36, 41. Malakolith 36. Magnesiumkarbonat 57. Magnesiumoxyd 3, 106. Magnesiumsulfat + 1H20 Magnesium sulfat + 7H<sub>2</sub>O 13, 14. Magnesit 25 a, 57. Magnetit, 1, 3, 14, 50 a, 57, 64, 64 a, 90 d. Magnetkies 1, 3, 81. Manganblende 51. Mangandioxyd 106. Manganit 14. Manganoxyd 3. Marmor 3, 57, 62, 70, 78, VI, IX. Mellit 33. Mergel XI. Messing 2. Meteore 41. Mikroklin 36, 41, 76, 105. Molybdänglanz 1, 3. Molybdändisulfid 4. Molybdänocker, kstl. 3, 14. Moorboden IV. Muschelkalkboden IV. Muskovit 41.

Nagelfluekonglomerat IX.
Natrolith 41.
Natriumchlorid 3, 14, 16, 25 a, 62, 85, 102, 103, 106.
Natriumnitrat 3, 7, 14, 16, 88, 93 a.
Natriumsulfat 3, 14, 16, 18.
Nickel 10, 12, 43, 45, 56, 67, 71, 79, 82, 84, 90 a, 90 d, 92, 92 c, 94, 99.
Nickelerz? 64, 64 a.
Nickeloxyd 3.
Nickelstahl 72.

Nickelsulfat + 7H<sub>2</sub>O 13. Nickelsulfid 3, 82.

Oligoklas 41, 57. Olivenöl 26. Olivin 14. Opal 14, 41. Orthoklas 1, 14, 36, 41, 50 a, 57, 96, 105. Orthoklasglas 96, 105. Osmium 10, 12.

Palladium 2, 25, 66, 67, 79, 99. Petalit 36. Phosphorit 57. Platin 2, 11, 14, 22, 24, 24a, 34, 40, 42, 53, 59, 67, 71, 73, 82, 83, 90, 92, 96, 99. Porphyr IX. Porzellan 86 a. Pseudo-Wollastonit 96. Prehnit 41. Proustit 51. Pyrargyrit 51. Pyrit 1, 3, 4, 14, 25 a, 30 a, 31, 41. Pyrolusit 14. Pyrop 16. Pyrrhotin 64, 64 a.

Quarz 1, 3, 14, 25a, 41, 44, 50, 50 a, 57, 62, 96, 97, 102, 103, 109. Quarzglas 86, 89, 90c, 102, 103, 109. Quarzit VI. Quecksilber 2, 5, 6, 8, 23, 26, 48a, 49, 58, 73, 74, 79, 90a, 101, 102, 104, 106, 108. Quecksilberchlorid 3. Quecksilberchlorür 88, 93, 104. Quecksilbersulfid 4.

Realgar 1. Rhodium 10, 12. Rhodonit 36. Roteisenstein 57. Rotkupfererz 1, 14. Rutil 1, 14.

Salmiak s. Ammoniumchlorid. Salpeter s. Kalium und Natriumnitrat. Sand I bis VI. Sandstein VI, IX, XV. Sapphir 1, 3, 27. Scheelit 14. Schieferton VI, VIII. Schwefel 2, 5, 7, 14, 19, 31, 48, 62, 63, 78, 85, 88, 89, 90, 93 b, 99, 100, 101, 103. Schwerspat 1, 3, 14. Selen 2, 4, 10, 17, 85. Serpentin 25 a, 36, 41, 78, IX. Silber 2, 11, 14, 19, 34, 42, 43, 45, 54, 59, 69, 82, 84, 94, 98, 99, 101, 103, 108. Silberbromid 85, 93, 93 a. Silberchlorid 3, 16, 35, 51, 85, 93, 93 a, 98, 103, 108. Silberjodid 32, 85, 98, 102, 103. Silberselenid 46. Silbersulfid 3, 46, 82. Spateisenstein 3, 5, 7. Speiskobalt 1, 51. Spinell 14. Spodumen 105. Stahl 5, 72, 79. Steinkohlennaphta 14 Steinöl 18. Steinsalz s. Natriumchlorid. Stilbit 41. Strahlstein 1. Strontianit 1.

Talk 41, 57. Talksilikat 36. Tellur 2, 10, 14, 47, 85. Terpentin 2, 13, 16. Terracotta VII, XIV. "thoria-mineral" 85. Titandioxyd 1, 3.1)

Sylvin s. Kaliumchlorid.

Strontiumkarbonat 3.

Strontiumsulfat 3.

Svenit IX.

Ton I, IV, VI, 93 c. Tonerde 27, 106. Tonschiefer VI. Topas 1, 41, 81. Torf II, V. Trachyt IX, XIV. Trapp VI. Tremolith 1. Tuff VI, XIV. Turmalin 41.

Uranpecherz 1.

Verwitterungsböden IV. Vesuvian 41. Vivianit 57.

Wasser, nicht referiert. Wernerit 41. Wismut 2, 7, 9, 14, 29, 53, 56, 61, 77, 79, 87, 90 e, 91 b, 92 a, 94, 99. Wismuttrioxyd 3. Wismutglanz 3. Wismuttrisulfid 3. Witherit 1, 3, 41, 91. Wolframit 3, 14, 81. Wolframocker, künstlich 3, 14, 106. Wollastonit 14, 96.

Zink 1, 2, 9, 14, 19, 28, 34, 42, 45, 53, 54, 56, 61, 69, 73, 79, 84, 94, 99, 100, 102, 103, 104. Zinkblende 1, 3, 14, 25a, 41, 81. Zinkoxyd 3. Zinkspat 81. Zinksulfat + 7H<sub>2</sub>O 13, 14, 95, 104. Zinn 2, 4, 7, 9, 14, 19, 29, 34, 39, 43, 53, 56, 59, 61, 69, 73, 79, 84, 88, 90, 91 b, 92 a, 94, 99, 108. Zinnerz 1, 3, 14. Zinnkies 51. Zinnober 3, 14, 106. Zirkon 3, 14. Zoisit 1.

<sup>1)</sup> Nilson u. Petersson (Z. f. phys. Ch., Bd. 1, S. 34, 1887) bestimmten außerdem noch c für kstl. TiO2 in 3 verschied. Temperaturbereichen.

## Berichtigungen.

Zu Nr. 14. Im Zitat muß es heißen: 3 Suppl.-Bd. S. 1.

Zu Nr. 16. Im Zitat muß es heißen: F. E. Neumann statt F. Neumann.

Zu Nr. 17, Anm. 1. Nach einer Mitteilung G. Linck's gehört nach seinen Untersuchungen das von Bettendorf u. Wüllner untersuchte "amorphe" Arsen zweifellos der Modifikation des Arsenspiegels an und ist nicht amorph. Vergleiche hierzu auch G. Linck, Ber. deutsch. chem. Ges. Bd. 32, S. 881, 1899.

Zu Nr. 24. Im Zitat muß es heißen: LANDOLT statt LAUDOLT; hinzuzufügen

ist am Ende 1905.

Zu Nr. 27. Im Zitat muß es heißen: (Öfvers. statt Öfers. . . .).

Zu Nr. 29. Im Zitat muß es heißen: 1881 statt 1891.

Zu Nr. 38. Auf Grund der Angaben des Originals ist folgendes hinzuzufügen: Die Methode ist auch geschildert in Compt. rend. Bd. 102, S. 675, 1886. "Eisen von Berry" ist eine Handelsbezeichnung; das aus Ferrioxyd mit Wasserstoff reduzierte Eisen war rein, insbesondere frei von Wasser, Wasserstoff und Eisenoxyden.

Zu Nr. 41. Im Zitat muß es heißen: Proc. Roy. Soc. London. Zu Nr. 41. Im Zitat muß es heißen: Ann. de chim. et de phys.

Zu Nr. 44, zweite Zeile von unten muß es heißen: γt konstant gleich 0,305 für t zwischen 400 und 1200°.

Zu Nr. 45, bei Blei, zweite Zeile von oben unter d muß es heißen: 0,00025 statt 0,00075.

Zu Nr. 45, bei Kupfer, dritte Zeile von oben unter d muß es heißen: 0,00035 statt 0,00045.

Zu Nr. 47. Im Zitat muß es heißen: 1887.

Zu Nr. 48, Zeile 8 von oben muß es heißen "im geschmolzenen Schwefel".

Zu Nr. 49. Das Zitat des für die nachstehenden Angaben benutzten Originals lautet: A. Naccari, Il nuovo Cimento [3], Bd. 24, S. 213, 1888; Atti d. R. Acad. Torino Bd. 23, S. 594, 1887—1888.

Außerdem muß es heißen bei I unter "zwischen" in der 7. Zahlenreihe von oben 18,857 statt 18,837; ebenda in der letzten Zahlenreihe 16,751 statt 19,571; in der letzten Zeile des Referates q = statt 9 =. Ferner sind im Original die 6 Gruppen der c-Werte einzeln zusammengefaßt und zwar: unter I, die 6 oberen zu 0,03308, die 5 unteren zu 0,03284; unter II die 3 oberen zu 0,03306, die 3 unteren zu 0,03274; unter III die 7 oberen zu 0,03309, die 4 unteren zu 0,03287.

Zu Nr. 55. Im Zitat muß es heißen: J. W. RICHARDS statt J. W. RICHARD'S.

Zu Nr. 57. 57a. Es ist der Tabelle hinzuzufügen:

Ferrioxyd, künstlich c = 0.1650 zwischen 21-22 n. 98; d = 0.0024, n = 5

Zu Nr. 59. Im Zitat muß es heißen: Bd. 28, S. 524, 1895.

Zu Nr. 62, Zeile 5 von oben muß es heißen "mit Hilfe von Kupfer".

Zu Nr. 62. Im Zitat ist einzufügen hinter Bd. 23, S. 17.

In der Tabelle: Dichte: Schwefel 1,951; Asbest 0,609.

Formel für c: Asbest c = 0.3664 - 0.0004 t.

Zu Nr. 63. Im Zitat muß es heißen: 1896 statt 1996.

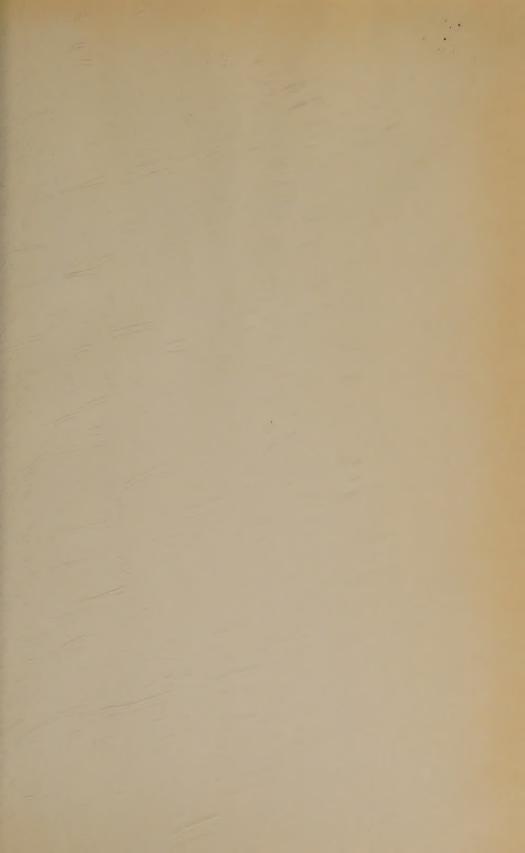
Zu Nr. 71. Im Zitat muß es heißen: Proc. Roy. Soc. London.











		DAT	E DUE	
				=
	-			_
	1			-
				_
	8	,		-
				-
				-
				-
				-
				-
		-		
		-		
DEMCO 38-297				

3 8198 302 132 681



